Лакокрасочные материалы и их применение

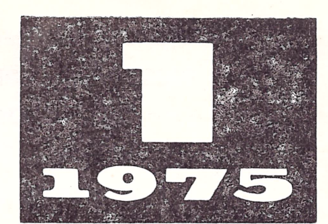
1

1975

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»



Лакокрасочные материалы и их применение

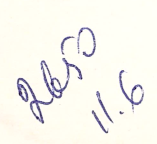


ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
Журнал издается с 1960 года

ДВУХМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВНЫЕ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА В/О «СОЮЗКРАСКА» НА 1975 ГОД

Выполнить годовой план по реализации продукции . . .	30 декабря
Дать сверх плана продукции на сумму, млн. руб.	8,0
Получить сверхплановой прибылии, млн. руб.	1,0
Перевыполнить утвержденное задание по росту производительности труда, %	0,5
Перевыполнить утвержденное задание по основным видам продукции	
лакокрасочных материалов, тыс. тонн	23
минеральных удобрений, тыс. тонн усл. ед.	10,0
белых пигментов, тыс. тонн	2,5
товаров народного потребления, млн. руб.	2,5
Сэкономить	
сырья (по номенклатуре Госплана), тыс. руб. . . .	800
электроэнергии, млн. кВт·ч	10,0
теплоэнергии, тыс. Гкал	30,0
топлива (условного), тыс. тонн	3
Получить условную годовую экономию от внедрения изобретений и рационализаторских предложений в сумме, тыс. руб.	8500
Освоить новых видов продукции	19
в том числе товаров народного потребления . . .	3
Представить на присвоение Знака качества по государственной аттестации видов продукции	18
Подготовить новых и повысить квалификацию рабочих, ИТР и служащих в количестве, тыс. чел.	12,5



В целях повышения качества, производительности труда и высвобождения дефицитных видов сырья освоить:

— на Ярхимкомбинате, Черкесском химзаводе, Одесском и Загорском ЛКЗ технологию производства смол и лаков с использованием фталевого ангидрида в расплаве;

— на Лидском ЛКЗ технологию производства смол и лаков с использованием малеинового и фталевого ангидридов в расплаве;

— на Лидском ЛКЗ технологию производства фталевого ангидрида из ортоксилола;

— на Ярхимкомбинате и Загорском ЛКЗ производство лакокрасочных материалов для окраски рулонного металла;

— на Крымском заводе пигментной двуокиси титана пропроизводство микроизмельченного поверхностно-обработанного красного железоокисного пигмента;

— на Одесском ЛКЗ технологию производства порошковых красок;

— закончить на всех предприятиях монтаж установок для разгрузки белых пигментов, сурика, мумии, железоокисных пигментов из мягких контейнеров с механизацией их подачи на замес;

— подготовить на Ярхимкомбинате производство мелкой фасовки автоэмалей для выпуска с 1976 г., тыс. тонн, не менее 4

Ввести на Ярхимкомбинате на 2 месяца раньше установленного срока мощности по производству лаков на конденсационных смолах на 14,2 тыс. т

За счет интенсификации действующих производств, механизации, модернизации оборудования и нецентрализованных капвложений увеличить мощности по производству, тыс. тонн

лакокрасочных материалов 39,3
пигментов 3,85
эмульсии ПВА 2,5

Ввести в эксплуатацию объекты непроизводственного назначения:

— жилые дома общей площади, тыс. $м^2$ 41,3
— детские дошкольные учреждения, колич. мест . . . 625
— столовая на 300 посадочных мест . . . .

ВЫПОЛНЕНИЕ ОСНОВНЫХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ ОБЯЗАТЕЛЬСТВ В/О «СОЮЗКРАСКА» ЗА 1974 ГОД

	Принято в годовых обязательствах	Выполнение
Выполнить годовой план по объему реализуемой продукции	29 декабря	27 декабря
Дать сверх плана продукции на сумму, млн. руб.	10,0	15,8
в том числе лакокрасочных материалов, тыс. тонн . .	8,0	Не выполнено
минеральных удобрений, тыс. тонн усл. ед.	10,0	21,5
в том числе фосфорных, тыс. тонн усл. ед. . . .	3,0	14,97
белых пигментов, тыс. тонн	0,5	Не выполнено
в том числе цинковых белил, тыс. тонн	0,5	4,25
свинцовых окислов, тыс. тонн	0.1	0,1
цветных пигментов, тыс. тонн	1,5	Не выполнено
товаров народного потребления, млн. руб.	1,5	2,6
Получить сверхплановой прибыли, млн. руб.	1,5	8,5
Перевыполнить утвержденное задание по росту производительности труда, %	0,4	1,7
Обеспечить сверхплановую экономию		
сырья, млн. руб.	1,0	1,0
электроэнергии, млн. кВт·ч	10,0	12,3
теплоэнергии, тыс. Гкал	30,0	32,0
топлива, тыс. тонн (условного)	5,0	5,0
Сэкономить касторового масла (за счет применения хлорпарафина и хлопкового масла), тыс. тонн	6,0	6,1
Получить условную годовую экономию от внедрения изобретений и рационализаторских предложений в сумме, тыс. руб.	7000,0	10085,5
Освоить новых видов продукции	28	34
в том числе товаров народного потребления	4	4
Представить на присвоение Знака качества по государственной аттестации видов продукции	16	32
Подготовить новых и повысить квалификацию рабочих, ИТР и служащих, тыс. чел.	12,5	12,6
В целях повышения качества, производительности труда и высвобождения дефицитных видов сырья:		
— внедрить на Рижском ЛКЗ серийное производство алюминиевого грунта УР-1154 для автомобильных колес	I квартал	Выполнено
— внедрить на Ярославском химкомбинате непрерывный метод производства густотертых цинковых белил	II квартал	Выполнено

Ввести на 1 месяц раньше установленного срока производственные мощности:		
— на Крымском заводе пигментной двуокиси титана цех железоокисных пигментов		Не выполнено
— на Челябинском ЛКЗ производство милори на 0,35 тыс. тонн		Выполнено
— на Черновицком химическом заводе производство вспомогательных материалов на 3,0 тыс. тонн . . .		Выполнено
Освоить на 1 месяц раньше установленного срока вновь введенные мощности:		
— на Лидском ЛКЗ цех ПХВ эмалей		Выполнено
— на Крымском заводе пигментной двуокиси титана производство серной кислоты		Выполнено
— на Котовском ЛКЗ производство эпоксидных смол		Не выполнено из-за недостатка эпихлоргидрина и дифенилолпропана
За счет интенсификации действующих производств, механизации и модернизации оборудования увеличить мощности по производству лакокрасочных материалов, тыс. тонн	26,1	26,9
Ввести в эксплуатацию объекты непроизводственного назначения:		
— жилые дома общей площадью, тыс. м^2	43,2	34,3
— детские дошкольные учреждения, кол. мест . . .	460	140

Лакокрасочные материалы и полупродукты

УДК 678.674:547.725

Алкидные смолы, модифицированные фурансодержащими кислотами

В. Г. КОЛОСОВ, В. М. МИХАЙЛОВ, М. Ф. СОРОКИН
(Ташкентский лакокрасочный завод, ГИПИ ЛКП, МХТИ им. Д. И. Менделеева)

Одним из путей улучшения качества и расширения сырьевой базы для синтеза алкидных смол является использование новых видов исходных материалов: многоатомных спиртов, поликарбоновых кислот, различных синтетических кислот, которые в ряде случаев улучшают их свойства, эксплуатационные качества и открывают возможности применения новых видов сырья.

Известны две работы [1, 2], в которых описаны алкидные смолы, модифицированные пирослизевой кислотой (ПСК) — (O) —COOH в смеси с маслом и жирными кислотами масел. Было установлено, что синтезированные алкиды обладают рядом преимуществ (ускоренное высыхание, более высокая твердость) по сравнению с алкидами, модифицированными бензойной кислотой. Однако были проведены лишь предварительные исследования. Представляло интерес использовать в качестве синтетического модификатора кроме ПСК и фурилакриловую кислоту (O) —CH=CH—COOH (ФАК), которая содержит активную двойную

Таблица 1

Номер образца	Жирность, %	ПСК (от суммы кислот), %	Компоненты, вес. %				Избыток гидроксильных эквивалентов R	Длительность реакции, ч	Цвет лака по иодометрической шкале	Время практического высыхания (18—20 °С), ч	Содержание гель-фракции после полного отверждения, %
			ЖКХМ	ПСК	многоатомный спирт	фталевый ангидрид					
				Пентафталевые алкиды							
1	62	10	57,72	2,57	18,29	21,02	1,05	36	45	32 (4,5)	80,5
2	62	20	53,5	5,35	19,6	21,3	1,1	34	35	32 (4)	80,3
3	62	30	49,0	8,4	19,2	23,7	1,0	27	45	24 (3)	81,5
4	62	40	43,7	11,6	20,8	23,9	1,05	14	45	24 (3)	80,6
5	62	50	38,1	15,04	22,39	24,3	1,1	7,5	21	24 (3)	81,0
6	62	60	32,0	19,1	23,4	25,3	1,1	4,5	35	4,5 (2,5)	82,0
7	55	10	51,2	2,27	21,2	25,34	1,15	12	7	20 (3)	82,0
8	55	20	47,1	4,71	21,4	26,8	1,1	9,5	7	18 (3)	80,7
9	55	30	42,7	7,33	22,77	27,22	1,15	7	7	18 (2,5)	82,9
10	55	40	38,0	10,14	23,63	28,25	1,15	9	7	3 (1,5)	80,0
11	55	50	26,7	10,6	29,4	33,4	1,2	8	7	0,25 (—)	74,0
				Этрифталевые алкиды							
12	40	10	36,9	1,63	28,0	33,47	1,05	30	7	— (4)	77,0
13	40	20	33,5	3,59	28,58	34,2	1,05	13	21	— (4)	74,0
14	40	30	31,0	5,17	29,4	35,2	1,05	12	7	— (4)	74,0
15	40	40	26,5	7,72	30,94	35,54	1,1	8	21	— (4)	73,0
				Глифталевые алкиды							
16	40	10	36,6	2,29	24,5	37,22	1,2	11	12	— (4)	78,0
17	40	20	33,34	3,33	25,07	38,09	1,2	9	7	— (4)	79,0
18	40	30	29,98	5,13	25,76	39,13	1,2	6,5	7	— (4)	78,0
19	40	40	26,37	7,02	26,34	40,35	1,2	6	7	— (4)	78,0

Примечания. 1. Все покрытия имеют прочность при ударе 50 кгс·см, при изгибе 1 мм, адгезию по методу решетчатого надреза (баллы) — 1.
2. Цифры в скобках — время (в ч) практического высыхания покрытия при 18—20 °С в присутствии сиккатива.

Таблица 2

Номер образца	Жирность, %	ФАК (от суммы кислот), %	Компоненты, вес. %				Избыток гидроксильных эквивалентов R	Длительность реакции, ч	Цвет лака по иодометрической шкале	Время практического высыхания, (18—20 °С), ч	Содержание гель-фракции после полного отверждения %
			ЖКХМ	ФАК	многоатомный спирт	фталевый ангидрид					
					Пентафталевые алкиды						
1	62	10	57,6	3,3	18,2	21	1,05	36	130	32 (3,5)	81,5
2	62	20	52,9	6,61	19,4	21,1	1,05	24	76	30 (3,5)	81,6
3	62	30	48	10,23	19,42	22,35	1,05	20	130	24 (3,5)	83,5
4	62	40	42,4	14,1	20,7	22,6	1,1	14	130	12 (3,5)	85
5	62	50	36,6	18,3	21,5	23,4	1,1	6	130	12 (3,5)	85
6	55	10	51,2	2,9	21,2	25,3	1,15	5,5	27	20 (4,5)	82
7	55	20	46,4	5,8	21,8	26	1,15	9	58	18 (3)	84,7
8	55	30	42	9	22,36	26,7	1,15	7	58	16 (3)	84
9	55	40	37,08	12,36	23,68	26,88	1,2	4	76	3 (1,5)	85,3
					Этрифталевые алкиды						
10	40	10	37,12	1,84	27,86	33,4	1,05	13	21	— (5,5)	80
11	40	20	33,33	4,17	28,44	34,07	1,05	12	45	— (5,5)	83
12	40	30	29,69	6,28	29,12	35,12	1,05	9	45	— (5,5)	79
13	40	40	26,14	8,68	30,38	34,91	1,1	5,5	76	— (5)	79
					Глифталевые алкиды						
14	40	10	36,5	2,03	24,4	37,07	1,02	8	27	— (6)	51
15	40	20	33,12	4,14	24,91	37,83	1,2	6	76	— (6)	78
16	40	30	29,8	6,38	25,61	38,86	1,2	7	100	— (6)	75
17	40	40	25,92	8,64	25,98	39,47	1,2	5	100	— (6)	84

Примечание. См. п. 1,2 к табл. 1.

связь, способную участвовать в реакциях полимеризации и окисления.

ПСК и ФАК получают из фурфурола — продукта переработки природного пентозансодержащего сырья (отходы сельскохозяйственного производства: шелуха семян, стержни кукурузных початков и т. д.), ресурсы которого постоянно воспроизводятся [3, с. 41].

Для оценки модификаторов такого типа нами были синтезированы пентафталевые, глифталевые и этрифталевые алкиды на основе непредельной фракции жирных кислот хлопкового масла (ЖКХМ) с ПСК и ФАК. ЖКХМ являются перспективным видом сырья у нас в стране, так как могут быть получены [4] при переработке самого хлопкового масла и отходов (хлопковых соапстоков).

Синтез проводили при 210—220 °С жирнокислотным методом с азеотропной отгонкой воды в присутствии 3—5% ксилола (от массы загружаемых компонентов). Рецептуры алкидов при заданных жирности и избытке гидроксильных групп рассчитывали по Т. К. Паттону [5, с. 22]. Окончание процесса синтеза устанавливали по снижению кислотного числа до значения не выше 20 мг КОН и нарастанию вязкости 60%-ного раствора в ксилоле (не менее 100 с по ВЗ-4).

В табл. 1 приведены данные по синтезу пентафталевых, этрифталевых и глифталевых алкидов с ПСК и свойства покрытий на их основе.

Указанные в таблице жирности* алкидных смол являются оптимальными для каждого типа. Лаки на основе синтезированных алкидов вязкостью 60—80 с по ВЗ-4 получали растворением последних в ксилоле.

В таблице 2 приведены аналогичные данные для ФАК.

Под содержанием синтетического модификатора следует понимать процент от суммы монокарбоновых кислот ПСК или ФАК при замене эквивалентного количества (по кислотному числу) ЖКХМ. Избыток гидроксильных групп подбирался опытным путем. Отверждение проводили как без добавления сиккатива № 63, так и с использованием последнего в количестве 6% от массы лака. Степень отверждения определяли экстрагированием свободных пленок бензолом после полного отверждения в аппарате Сокслета в течение 36 ч.

Как видно из табл. 1 и 2, характерной особенностью синтеза алкидов с ПСК и ФАК является со-

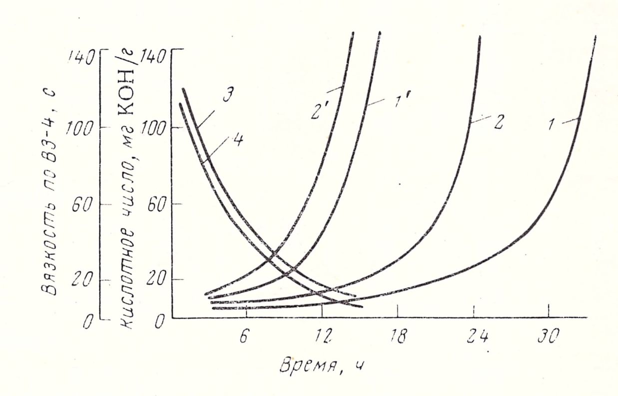


Рис. 1. Зависимость изменения вязкости (*1, 1', 2, 2'*) и кислотного числа (*3, 4*) от времени синтеза алкидов, количество модификатора 20% (*1, 2*) и 40% (*1', 2'*):
1, 1', 4 — ПСК; *2, 2', 3* — ФАК.

---

* Под жирностью мы понимаем количество одноосновного модификатора. В случае использования только ЖКХМ жирность отражает весовое содержание последней в рецептуре. При замене 50% ЖКХМ на ПСК или ФАК заменяли 50 вес. % ЖКХМ на эти модификаторы. Количество последних при этом брали в эквимолярном отношении к заменяемым ЖКХМ и далее всю рецептуру пересчитывали на вес. %.

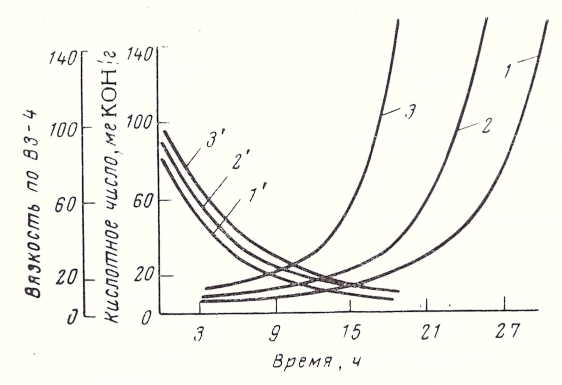


Рис. 2. Зависимость изменения вязкости (*1—3*) и кислотного числа (*1′—3′*) от времени синтеза алкидов (жирность 62%; количество модификатора 30%):

1, 1′ — бензойная кислота; *2, 2′* — ПСК; *3, 3′* — ФАК.

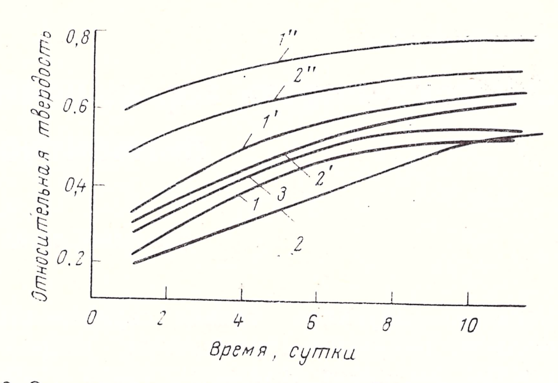


Рис. 3. Зависимость твердости покрытий от содержания модификатора во времени:

1 — жирность 55%, 10% ПСК; *1′* — 30% ПСК; *1″* — 50% ПСК; *2* — жирность 62%, 20% ПСК; *2′* — 40% ПКС; *2″* — 60% ПСК; *3* — 30% бензойной кислоты.

кращение длительности процесса при увеличении количества модификатора. По-видимому, это связано с большей реакционной способностью фурансодержащих кислот в реакции этерификации по сравнению с жирными кислотами хлопкового масла: эта зависимость резче проявляется для алкидов с большей жирностью (62%).

На рис. 1 показано нарастание вязкости и снижение кислотного числа в процессе синтеза. Видно, что при увеличении количества синтетического модификатора вдвое время нарастания вязкости уменьшается примерно в 2 раза при сопоставимой скорости снижения кислотного числа. В большей степени эта зависимость проявляется при модификации ФАК, что, очевидно, можно объяснить участием модификатора в реакциях уплотнения. Известно, что эфиры ФАК в отличие от самой кислоты легко вступают в реакцию сополимеризации [3, с. 30]. Особенно наглядно эта картина проявляется в сравнении с бензойной кислотой (рис. 2).

Покрытия на основе алкидов, модифицированных ПСК и ФАК, обладают высокой твердостью, которая растет с увеличением процента содержания модификаторов (рис. 3), и ускоренным временем высыхания (см. табл. 1 и 2). Многие образцы, как видно из таблиц, высыхают за короткий срок и без применения сиккатива. Аналогичные по жирности и количеству модификатора образцы алкидов с применением бензойной кислоты дают покрытия, высыхающие за более длительное время [1]. Известно, что ускорение сушки покрытий на основе таких алкидов происходит за счет физического высыхания пленок. Вероятно модификаторы участвуют в аутоокислительных реакциях полимеризации, происходящих при высыхании покрытий благодаря наличию двойных связей кольца (в случае ПСК), а также боковой цепи (в случае ФАК).

Известно, что неполный эфир фурилакриловой кислоты и этиленгликоля в тонком слое на свету образует отвержденную пленку [6]. В ряде патентов [7—9] указывается на получение смешанных эфиров глицерина с жирными кислотами льняного масла и фурилакриловой кислоты. Такие продукты, названные «синтетическими высыхающими маслами», обладают свойствами быстрого высыхания на воздухе.

Для проверки нашего предположения об участии фурансодержащих модификаторов в процессах высыхания покрытий нами были сняты ИК спектры неполного эфира ФАК и этиленгликоля до отверждения и после. При этом происходит почти полное исчезновение полос поглощения фуранового кольца (820, 750, 920—930, 1560—1570 $см^{-1}$) и двойной связи ФАК (1640 $см^{-1}$). Уменьшение интенсивности соответствующих полос поглощения отмечалось нами в ИК спектрах алкидов, модифицированных ФАК и ПСК, после отверждения покрытий.

Большой процент не экстрагируемого бензолом остатка отвержденной пленки алкидов (табл. 1 и 2) с ПСК и ФАК по сравнению с бензойной кислотой, пленки которой экстрагируются на 40%, подтверждает эти предположения.

Таким образом, с применением фурансодержащих кислот ПСК и ФАК получены алкиды, дающие покрытия с ускоренным временем высыхания, повышенной твердостью, высокой степенью отверждения, доказывающими пригодность использования модифицированных алкидов в качестве пленкообразователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1010991, 1965.
2. Англ. пат. 1011998, 1965.
3. Оробченко Е. В., Прянишникова Н. Ю. Фурановые смолы. Киев, 1963.
4. Осовецкий М. А. Диссертация. Ташкент, 1972.
5. Паттон Т. К. Технология алкидных смол. М., «Химия», 1970.
6. Егорова М. Е., Абрамова М. А. ЖОХ, 1953, т. 23, с. 1158.
7. Пат. США 2454294, 1948.
8. Пат. США 2381880, 1945.
9. Пат. США 2381881, 1945.

УДК 541.182.6:546.824.325:661.882.2

Эффективность зародышей, применяемых при производстве пигментной двуокиси титана

А. И. ХАКОНОВ
(Крымский завод пигментной двуокиси титана)

Пигментную двуокись титана сернокислотным способом получают термическим гидролизом сернокислых растворов титанилсульфата в присутствии титановых зародышей [1, с. 39—42], методы приготовления которых разработаны эмпирически [2, с. 119]. О механизме действия титановых зародышей в процессе гидролиза высказывались различные гипотезы [3, с. 20—21; 4—8].

Ниже приводятся новые экспериментальные данные о механизме действия титановых зародышей.

Титановые зародыши получают пептизацией ортотитановой кислоты (ОТК) в сернокислых и солянокислых растворах. Структурные превращения свежеприготовленной ОТК изучали под слоем маточного раствора по методике [9]. Состав и структуру ОТК определяли после ее отделения от маточного раствора. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ. В ОТК титан находили прокаливанием до двуокиси титана, SO_3 — весовым методом (сплавление с содой), OH^- — ацидиметрическим титрованием после обмена их на ионы фтора в концентрированном растворе фтористого калия [10].

ОТК, полученные нейтрализацией 0,5 молей $TiOSO_4$ ($TiCl_4$), 3 н. раствором NaOH (NH_4OH) до pH=4 при 5 °С, имеют термограммы, аналогичные кр. *1* рис. 1. При 54 °С возникает экзотермический эффект, который растянут до 100 °С. Грамм-ионное отношение OH^-/Ti^{4+} в ОТК до экзоэффекта составляло 1,9—2,1, после — 0,3—0,5.

ОТК, полученные из этих же растворов при 25 °С, а также сильным разбавлением сернокислых растворов титанилсульфата от 0,5 до 0,01 моля при 25 °С, имеют термограммы, аналогичные кр. *2* рис. 1. Экзотермический эффект здесь выражен менее ярко и возникает при более высокой температуре — 65 °С. Грамм-ионное отношение в ОТК до экзоэффекта составляло 0,8—1,2, после — 0,3—0,4. ОТК, полученные нейтрализацией, а также разбавлением при 25 °С и обработанные в течение 1 ч под слоем маточного раствора при 60 °С, имеют термограммы, аналогичные кр. *3* рис. 1. Экзотермический эффект здесь отсутствует. Грамм-ионное отношение OH^-/Ti^{4+} в ОТК до снятия термограммы составляло 0,3—0,4.

Все исследуемые ОТК при термообработке до 60 °С рентгеноаморфны, а свыше 60 °С обнаруживают кристаллическую структуру анатазной формы титана. Таким образом, экзоэффекты на термограммах *1*, *2* связаны с превращением аморфной ОТК в анатазную двуокись титана. Отсутствие экзоэффекта на термограмме *3* указывает на то, что уже до снятия термограммы образуется анатазная двуокись титана, а ее рентгеноаморфность до 60 °С объясняется высокой степенью дисперсности.

ОТК, полученные в условиях сильного охлаждения (5 °С) и быстрого отвода теплоты нейтрализации, приближаются по составу к $Ti(OH)_2$; ОТК, образующиеся при комнатной температуре (25 °С) и в условиях медленного отвода теплоты нейтрализации (или разбавления), близки по составу и структуре к анатазной двуокиси титана (подвод извне тепла еще в большей мере способствует этому превращению). Обработка ОТК кислотой (пептизация) также ускоряет переход ОТК в анатазную двуокись титана, поскольку кислота разрывает оловые мостики и гидроксогруппы превращаются в аквогруппы [11, с. 405]. Так, ОТК, полученная нейтрализацией 0,5 молей $TiOSO_4$ ($TiCl_4$) 3 н. NaOH (NH_4OH) при 25 °С, после 30 мин обработки 5%-ным раствором H_2SO_4 при 60—80 °С имеет кристаллическую структуру анатазной двуокиси титана, средний размер кристаллитов которой равен [12, с. 310] среднему размеру кристаллитов (57 Å) для той же ОТК, прокаленной на воздухе при 300 °С в течение 1 ч.

В производстве зародыши вводят в сернокислые растворы титанилсульфата при 60 °С, нагревают раствор со скоростью 0,8 град/мин до 110 °С и далее гидролиз проводят при 110 °С. Таким образом, зародыши подвергаются как термообработке, так и воздействию кислоты, что способствует формированию кристаллической структуры анатазной двуокиси титана в зародышевых частицах. Наряду с формированием структуры происходит растворение зародышевых частиц в предгидролизном растворе. Содержание серной кислоты в предгидролизном растворе 2 и 4 моля (в пересчете на свободную и активную кислоту). На литр предгидролизного раствора обычно вводят 2,4 г зародышей (в пересчете на коллоидную двуокись титана). Индукционный период, т. е. время от момента введения зародышей до начала выделения осадка метатитановой кислоты (МТК) составляет приблизительно 60 мин. За-

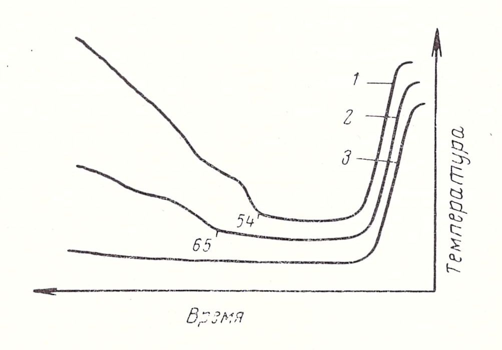


Рис. 1. Термограммы ОТК, снятые под слоем маточного раствора (скорость нагревания 1 град/мин):
1 — получена при 5 °С; *2* — получена при 25 °С; *3* — обработана при 60 °С.

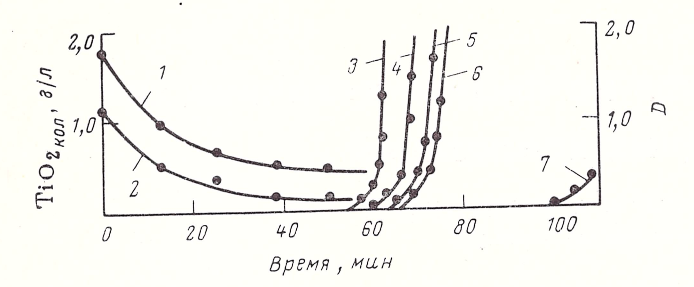


Рис. 2. Изменение концентрации коллоидной TiO_2 в 2 М (*1*) и 4 М (*2*) растворах H_2SO_4 и оптической плотности в присутствии зародышей, полученных из $TiCl_4$ (*3*), пептизацией (*4*), $TiOSO_4$ (*5*) и разбавлением (*6*); изменение оптической плотности в беззародышевом растворе (*7*).

родышевый раствор, полученный нейтрализацией 0,5 молей $TiOSO_4$ 3 н. NaOH при 40 °C до pH 3 и выдержанный при 60 °C в течение 1 ч, вводили в 2, 4 и 9 М. раствор H_2SO_4 при 60 °C и нагревали со скоростью 0,8 град/мин в течение 63 мин до 110 °C. В 9 М. растворе H_2SO_4 титан находится только в молекулярно-дисперсном состоянии [2]. Содержание коллоидного титана находили по разности между содержанием титана в 9 М. растворе H_2SO_4 и текущей концентрацией молекулярно-дисперсного титана в 2 и 4 М. растворе H_2SO_4. Пробы отбирали в колбочки емкостью 100 мл, в которые предварительно помещали 50 мл 10%-ного раствора H_2SO_4, 6 мл 3%-ного раствора H_2O_2, 2 мл 1%-ного раствора полиакриламида, быстро доводили до метки 10%-ным раствором H_2SO_4, перемешивали и измеряли оптическую плотность на ФЭК-60. Полиакриламид вводили в качестве коагулянта коллоидной двуокиси титана. Как следует из рис. 2, титановые зародыши за индукционный период полностью не растворяются.

В качестве зародышей исследовали ОТК, полученные из $TiCl_4$, $TiOSO_4$ и разбавлением из $TiOSO_4$ при 25 °C, содержание TiO_2 и SO_3 в которых через сутки после получения составляло соответственно (%): 16,4; 16,2; 42,7 и 0; 1,6; 12,3. Навески ОТК, содержащие по 2,4 г TiO_2, вводили одновременно в предгидролизные растворы при 25 °C, тщательно перемешивали и быстро нагревали до 60 °C, далее со скоростью 0,8 град/мин нагревали до 110 °C и при этой температуре осуществляли гидролиз. Одновременно проводили беззародышевый гидролиз. Содержание TiO_2 в предгидролизном растворе 170 г/л, активной серной кислоты — 340 г/л. Периодически отбирали пробы и измеряли оптические плотности растворов относительно предгидролизного раствора на ФЭК-60 (см. рис. 2).

В присутствии зародышей значительно уменьшается индукционный период. По возрастанию индукционного периода исследуемые зародыши располагаются в ряд: ОТК из $TiCl_4$ < ОТК из $TiOSO_4$ < ОТК, полученная разбавлением. В этом же ряду увеличивается содержание SO_3 в ОТК. При этом облегчается ее пептизация и растворение в сернокислом предгидролизном растворе, следовательно, за счет растворения количество зародышевых частиц уменьшается и эффективность зародыша также уменьшается.

Зародышевый раствор, полученный пептизацией при 60 °C, располагается в выше приведенном ряду перед ОТК, полученной из $TiOSO_4$ при 25 °C. Термообработка и пептизация способствуют формированию кристаллической структуры анатазной двуокиси титана в зародышевых частицах в большей мере, чем в ОТК, полученной из $TiOSO_4$ при 25 °C, поэтому эти зародыши в меньшей мере растворяются в предгидролизном растворе. Наиболее эффективным зародышем является ОТК, полученная из $TiCl_4$. В ней отсутствует SO_3, поэтому она хуже растворяется в предгидролизном растворе.

Таким образом, с уменьшением растворимости зародышевых частиц уменьшается индукционный период и увеличивается участок активизированного гидролиза. Термограмма ОТК, снятая под слоем маточного раствора, имеет вид кр. *3* (рис. 1). Отсутствие экзотермического эффекта на термограмме ОТК указывает на ее кристаллическую структуру. По данным рентгеноструктурных исследований, ОТК имеет структур анатазной двуокиси титана. Таким образом, зародышевые частицы и ОТК имеют одинаковую кристаллическую структуру анатазной двуокиси титана.

Как известно, эффективность посторонних центров кристаллизации зависит от того, насколько они близки по структуре кристаллическому продукту. Из результатов приведенных исследований следует, что не все вводимые зародышевые частицы являются центрами кристаллизации, часть из них растворяется под действием кислоты и температуры в предгидролизном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хазин Л. Г. Двуокись титана. Л., «Химия», 1970. 176 с.
2. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев, «Наукова думка», 1970. 414 с.
3. Минеральные пигменты. М. — Л., «Химия», 1970. 157 с.
4. Долматов Ю. Д., Булавина З. Н. ЖПХ, 1971, т. 44, № 12, с. 2725—2727.
5. Козачек Н. Н., Парахневич Л. А. Коллоид. ж., 1971, т. 33, № 3, с. 370—373.
6. Золотов Н. Н. Диссертация. ЛТИ им. Ленсовета, 1952.
7. Jerman Z., Coll. Czeck., 1966, v. 31, p. 3280—3282.
8. Горощенко Я. Г., Лыков Е. П. Укр. хим. ж., 1972, т. 38, № 1, с. 30—33.
9. Останькович А. А., Буянов Р. А., Криворучко О. П. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, с. 1470—1474.
10. Лимарь Т. Ф., Савоськина А. И., Андреева В. И., Манк В. В. Ж. неорг. химии, 1969, т. 14, с. 2307—2312.
11. Химия координационных соединений. Под ред. Дж. Бейлар. М., Издатинлит, 1960.
12. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М. — Л., Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950.

УДК 667.613:667.622.3+678.643'42'5+678.745.2

Влияние органических пигментов на физико-механические свойства эпоксидных композиций

Н. В. СЕКЕРИНА, Ю. А. СОКОЛОВА, В. А. ВОСКРЕСЕНСКИЙ
(Казанский инженерно-строительный институт)

Для окрашивания эпоксидных связующих используют как минеральные, так и органические пигменты. Последние обладают рядом преимуществ — большей интенсивностью, чистотой и яркостью тона и способностью придавать полимеру стабильную окраску [1, с. 648; 2]. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии органических пигментов на физико-механические свойства эпоксидных композиций. Целью нашей работы являлось изучение влияния некоторых азопигментов на прочностные и другие свойства эпоксидных систем.

Объектами исследования служили эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587—72), отвердитель — полиэтиленполиамин ПЭПА (ВТУ МХП 11-10—57), лак алый С (ГОСТ 7437—55) и пигмент желтый светопрочный (ГОСТ 5691—67).

Цветные композиции готовили следующим образом: смолу ЭД-20 прогревали в течение 30 мин при 55—60 °С и вводили в нее пигмент в виде предварительно приготовленной пасты (соотношение смолы ЭД-20 и пигмента в пасте 2 : 1 по массе). После 15 мин перемешивания при 55—60 °С вводили отвердитель в количестве 15 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы.

Режимы отверждения: 1) 7 сут при 20 °С; 2) 7 сут при 20 °С, затем термообработка при 100 °С в течение 4 ч.

Пределы прочности при растяжении ($\tau_р$) и статическом изгибе ($\sigma_{изг}$) определяли по ГОСТ 11262—65 и ГОСТ 4648—63 соответственно, твердость ($H_в$) — по ГОСТ 4670—62. Адгезию — предел прочности при равномерном отрыве ($\sigma_{р.о}$) — измеряли по методу нормального отрыва на стандартных стальных «грибках».

Испытания проводили на машинах РМ-250, РМ-500 и твердомере ТШ-2.

Твердость поверхностного слоя отвержденных композиций определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 на круглых образцах (d=50 мм, S=3 мм). Четкий накол получали при нагрузке 20 г и продолжительности выдержки 10 с.

Термомеханические кривые снимали на образцах-таблетках диаметром 7 и толщиной 4 мм при постоянно действующей нагрузке сжатия 3,4 кгс/см² и скорости нагрева 4 град/мин.

Точность экспериментальных данных оценивали методами математической статистики. Относительная погрешность измерений при этом составляла ±5%.

Были опробованы концентрации пигментов от 0,01 до 3 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы и выявлены зависимости прочностных характеристик отвержденных композиций от вида и количества пигмента. Наиболее яркие и выразительные цвета получаются при концентрации пигментов от 0,05 до 1 вес. ч. Поэтому интересно было проследить изменение свойств композиций в этой области содержания красителей.

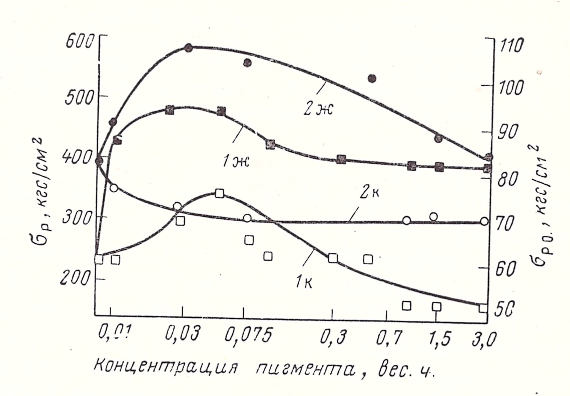


Рис. 1. Зависимость $\sigma_р$ (*1*) и $\sigma_{р.о}$ (*2*) от содержания пигмента (к — лак алый С, ж — пигмент желтый светопрочный) для образцов, отвержденных по режиму *1*.

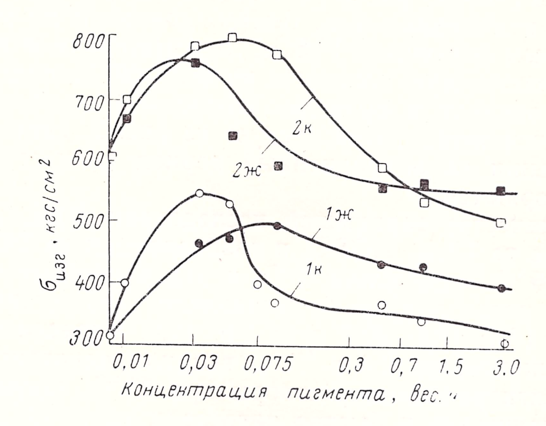


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{изг}$ от содержания пигмента для образцов, отвержденных по режиму 1 (*1*) и 2 (*2*).

На рис. 1—3 представлены концентрационные зависимости прочностных характеристик исследованных композиций (величины концентраций пигментов отложены в логарифмическом масштабе). Видно, что исследуемые показатели максимально увеличиваются в области малых добавок пигментов (0,03—0,1 вес. ч.).

При увеличении концентрации пигментов >0,1 вес. ч. характер кривых (для указанных двух пигментов) несколько различается. Для образцов, содержащих лак алый С, наблюдается постепенное

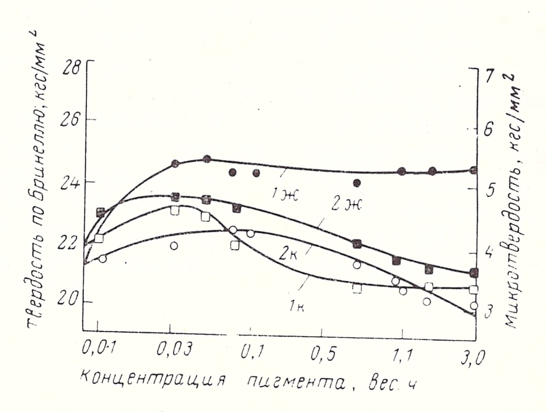


Рис. 3. Зависимость твердости по Бринеллю (*1*) и микротвердости (*2*) от содержания пигмента для образцов, отвержденных по режиму 1 (*1*) и 2 (*2*).

снижение прочности при обоих режимах отверждения. Для образцов, пигментированных желтым светопрочным в интервале концентраций 0,1—3,0 вес. ч. (режим отверждения 1), прочность значительно выше прочности как исходного (непигментированного) состава, так и состава, окрашенного лаком алым С. Для тех же образцов с желтым светопрочным пигментом (режим отверждения 2) все прочностные показатели при содержании пигмента >0,1 вес. ч. снижаются незначительно.

Как показали наши исследования, введение в эпоксидную композицию лака алого С снижает адгезионную прочность состава, а пигмент желтый светопрочный, напротив, существенно повышает ее при определенных содержаниях.

Из литературных данных [3, с. 23, 33; 4] известно, что тонкодисперсные кристаллические вещества, в частности минеральные и органические пигменты, введенные в полимерные композиции в малых количествах (0,05—0,5% от массы полимера), могут служить искусственными зародышами структурообразования. Процесс отверждения термореактивных полимеров в присутствии последних протекает на бо́льшую глубину [5, 6]. Исходя из этого, можно предположить, что значительное увеличение прочности в области малых концентраций пигментов вызвано действием их как структурообразователей, приводящим к увеличению плотности поперечных сшивок. Об этом свидетельствует и возрастание $T_{ст}$ (в °С) отвержденных композиций при концентрации пигментов 0,03—0,1 вес. ч., которая приведена ниже:

Содержание пигмента, вес. ч.	Лак алый С	Желтый светопрочный
0	47	47
0,01; 0,5—3,0	50	50
0,03—0,1	57	53

Испытания красных композиций показали, что теплостойкость образцов, содержащих 0,05—0,1 вес. ч. лака алого С, на 5—6 °С выше, чем у неокрашенных. Напротив, водопоглощение этих образцов снижается и составляет для исходной композиции 0,096%, для пигментированной — 0,080% (за 1 сут) и соответственно 0,80 и 0,77% за 45 сут.

Упрочняющее действие желтого светопрочного можно связать с его химическим строением. Наличие реакционноспособных аминной, карбонильной и азогрупп обеспечивает химическое взаимодействие пигмента с гидроксильными и эпоксидными группами макромолекул полимера. Снижение прочности при повышенных концентрациях пигментов объясняется, вероятно, тем, что получается обычная наполненная система: частицы пигмента распределяются между структурными образованиями смолы и концентрируются на их границах, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., Госхимиздат, 1960. 755 с.
2. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. XI, № 1, с. 30—35.
3. Новое в переработке полимеров. М., «Мир», 1969. 285 с.
4. «Механика полимеров», 1972, № 3, с. 395—408.
5. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 52, с. 218—221.
6. Пласт. массы, 1967, № 10, с. 43—45.

УДК 667. 622.117.3:661.635:661.873

Колориметрические свойства пигментов, полученных разложением аммонийного фосфата кобальта

А. Г. РЯДЧЕНКО, Л. Н. ЩЕГРОВ

Твердые продукты термического разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, используемого в производстве масляных красок [1, с. 1; 2], могут представлять интерес в качестве пигмента. Знание закономерностей влияния различных факторов на процесс разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ позволит получать продукты с заданными колориметрическими характеристиками.

Целью проведенной работы являлось изучение влияния температуры, продолжительности обжига и состава газовой фазы на колориметрические свойства образующихся при этом продуктов.

Исследовали $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, полученный по ранее описанному способу [3]. Разложение $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ проводили в токе воздуха (скорость подачи 0,5 л/мин), газообразного (100%-ного) аммиака (скорость подачи 0,43 л/мин) и водяного пара (расход 5,5 л/мин).

Реакционным сосудом служила кварцевая трубка диаметром 40 мм, которую помещали в вертикальную печь. Навеску исследуемого вещества вносили на пористую перегородку предварительно нагретого до заданной температуры реактора. Снизу подавали контролируемое количество газа, пара или воздуха. Навеска составляла 2 г, толщина слоя образца 6—8 мм. По истечении заданного времени обжига продукт разложения быстро извлекали, охлаждали и подвергали анализу. По изменению содержания азота и фосфора судили о количестве выделившихся аммиака и воды.

Анионный состав промежуточных продуктов разложения исследовали методом восходящей бумажной хроматографии [4]. Колориметрические испытания (определение цветового тона, чистоты тона и коэффициента отражения) проводили на спектрофотометре СФ-14*.

* Спектрометрические измерения проводили в ЦЗЛ Ростовского-на-Дону завода им. Октябрьской революции под руководством М. И. Черкинской.

Изменение цветовых характеристик образцов в зависимости от условий разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$

Температура нагрева, °C	Продолжительность нагрева, ч	Количество удаленных веществ, моли		Анионный состав				Цветовые характеристики		
		H_2O	NH_3	орто-	пиро-	три-	тетра-	λ, нм	P, %	ρ, %
Исходный $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$										
				+	—	—	—	515	24	18,9
Водяные пары										
190	0,5	0,01	0,05	+	+	—	—	564	9	12,9
	6,0	0,09	0,22	+	+	—	—	560	8	10,9
300	0,5	0,88	0,38	+	+	—	—	460	6	9,7
	6,0	1,02	0,50	+	+	—	—	450	4	9,9
360	0,5	1,06	0,44	+	+	—	—	460	6	9,8
	6,0	1,18	0,55	+	+	—	—	450	4	9,9
410	0,5	1,07	0,49	+	+	—	—	460	5	10,7
	6,0	1,20	0,68	+	+	—	—	430	1	13,6
Воздух										
190	0,5	0,18	0,03	+	+	—	—	415	3	7,0
	6,0	0,90	0,30	+	+	—	—	446	7	5,7
300	0,5	0,83	0,24	+	+	+	—	461	11	7,0
	6,0	1,08	0,31	+	+	+	—	460	10	8,0
360	0,5	0,98	0,38	+	+	+	—	455	10	7,9
	6,0	1,32	0,54	+	+	+	—	430	2	9,7
410	0,5	1,28	0,73	+	+	+	+	440	3	10,6
	6,0	1,40	0,84	+	+	+	+	430	2	10,5
Аммиак										
190	0,5	0,38	0	+	—	—	—	455	10	8,2
	6,0	0,77	0	+	—	—	—	455	10	7,9
300	0,5	0,93	0,02	+	+	—	—	462	10	7,7
	6,0	1,08	0,09	+	+	—	—	461	10	8,6
360	0,5	1,12	0,31	+	+	—	—	450	4	9,8
	6,0	1,31	0,52	+	+	—	—	440	1	9,6
410	0,5	1,38	0,80	+	+	—	—	400	1	12,0

Примечание. + присутствует; — отсутствует.

В качестве связующего при накраске образцов использовали 1,5%-ный раствор желатина. Координаты цвета образцов получены путем расчета по данным спектрофотометрических измерений и функциям сложения цветов [5, с. 3].

Доминирующую длину волны λ (цветовой тон) и чистоту цвета P находили по графику перехода от коэффициентов цветности x, y к цветовому тону и чистоте цвета при источнике C.

Согласно экспериментальным данным (см. таблицу), в $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, прокаленном в токе водяных паров при 190 °C в течение 0,5 ч и потерявшем незначительное количество воды (0,01 моль) и аммиака (0,05 моля), обнаруживается пирофосфат-ион. Увеличение продолжительности нагрева до 6 ч приводит к потере образцом 0,1 моля воды и 0,2 молей аммиака. Качественно анионный состав продукта при этом не изменяется. Исследование цветовых характеристик образцов, полученных нагреванием при 190 °C в течение 0,5 и 6 ч, показало, что цветовой тон (λ) находится в области дополнительных цветов (около 560—564 нм). Чистота тона (P) при этом составляет 8—9%, коэффициент отражения (ρ) колеблется в пределах 10,9—12,9%.

Термическое разложение $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в токе воздуха при 190 °C и продолжительности обжига 0,5 и 6 ч характеризуется удалением значительно большего количества воды (0,18 и 0,90 моля H_2O соответственно). Количество удаленного аммиака изменяется при этом незначительно. Цветовой тон образцов находится в области основного тона и составляет 415—446 нм. Чистота тона повышается от 3 до 7%, а коэффициент отражения значительно уменьшается (до 5,7%).

Образцы, полученные при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в токе аммиака при 190 °C и продолжительности нагрева 0,5 и 6 ч, имеют длину волны цветового тона 455 нм, которая, согласно [1], приближается к длине волны чисто-синего цвета.

Определение состава указанных выше образцов свидетельствует о том, что при нагревании $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ от 0,5 до 6 ч удаляется от 0,38 до 0,77 молей H_2O. Удаления аммиака при этом не происходит. По данным хроматографического анализа, в составе образца обнаруживается только *о*-фосфатный анион.

Из таблицы видно, что наилучшим цветовым тоном (λ=450—460 нм) обладают продукты разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, из которых удалено приблизительно 1 моль воды и 0,5 молей аммиака. Дальнейшее их удаление ухудшает цветовые характеристики.

Атмосфера водяных паров замедляет выделение воды из $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, в то время как атмосфера аммиака тормозит удаление аммиака. Поэтому, вероятно, неодинаковый химизм протекания реакций разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в атмосфере различных газов обусловливает неодинаковое качественное и количественное появление полиформ во всех трех случаях, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на колориметрические показатели промежуточных продуктов обжига.

Так, при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в токе водяных паров, очевидно, появление незначительных количеств пирофосфата кобальта не ухудшает цветового тона даже при температуре прокаливания 410 °C (0,5 ч), а в токе аммиака и воздуха до 360 °C (0,5 ч).

При дальнейшем повышении температуры и продолжительности прокаливания $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ цветовые характеристики значительно ухудшаются (до фиолетового цвета).

Таким образом, при обжиге $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ можно получать промежуточные продукты с колориметрическими характеристиками, приближающимися к чисто-синему цвету в интервале следующих температур обжига:

— в токе водяных паров 300 °C (0,5—6 ч) — 410 °C (0,5 ч);

— в токе воздуха 300 °C (0,5—6 ч) — 360 °C (0,5 ч);

— в токе аммиака 190 °C (0,5—6 ч) — 360 °C (0,5 ч).

Все эти образцы химически стойкие и атмосфероустойчивые. Их укрывистость 140—100 г/м², светопрочность 5 баллов (по пятибалльной шкале), маслоемкость — 45—50 г, дисперсность на сите 16 000 отв./см² — 0,1% (даже без механического измельчения).

По согласованию со Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии им.

Д. И. Менделеева, образцы аммонийного фосфата, полученные при обжиге в интервале температур 190—300 °С, получили название «пигмент кобальт синий аммонийный». В связи с качественно новым цветовым тоном этот пигмент включен в число цветов колориметрического Атласа, созданного этим институтом для стран — участниц СЭВ и представлен в нем в виде карты № 13.2 затемнений и разбелок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., Госхимиздат, 1960. 755 с.
2. Голынкин Б. А. Бюлл. по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, 1952, № 1, с. 16—20.
3. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Рядченко А. Г., Мельникова Р. Я., Ж. неорган. химия, 1971, т. 16, № 11, с. 3056—3061.
4. Karl-Kroura E. Anal. Chem., 1956, v. 28, № 7, p. 1091.
5. Гуревич М. Цвет и его измерение. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1950.

УДК 547.398.61:678.028:678.643'42'5

Дигидразиды димеризованных жирных кислот соевого масла — отвердители эпоксидных композиций

М. Ф. СОРОКИН, К. А. ЛЯЛЮШКО, Л. М. САМОЙЛЕНКО, А. Д. ЕСЕЛЕВ

(МХТИ им. Д. И. Менделеева, ГИПИ ЛКП)

Для быстрого отверждения эпоксидных композиций при повышенных температурах используют дигидразиды алифатических кислот*, однако они недостаточно растворимы в органических растворителях, что существенно ограничивает их применение.

С целью получения отвердителя, растворимого в органических растворителях и дающего покрытия (Пк) с повышенной водо- и химстойкостью, синтезированы дигидразиды димеризованных жирных кислот соевого масла (ДЖК) на основе диметиловых эфиров димеризованных жирных кислот соевого масла (ДЭС) и гидразин гидрата. О возможности применения ДЖК в качестве отвердителей указано в патентной литературе**.

Использовали выпускаемые лакокрасочной промышленностью ДЭС марки ДЭС-5 со следующими показателями: вязкость 50 с по ВЗ-4 при 20 °С, цвет по иодометрической шкале 100, кислотное число 5,9 мг КОН/г, число омыления 182,1 мг КОН/г, коэффициент рефракции 1,4820.

Синтез ДЖК проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. К кипящему гидразин гидрату постепенно прибавляли 50%-ный раствор ДЭС в изопропиловом спирте. Реакционную смесь выдерживали 10 ч при 100 °С, затем добавляли ксилол и под вакуумом отгоняли азеотропную смесь ксилола с водой, гидразин гидратом и спиртом. ДЖК получали в виде аморфного коричневого твердого вещества, хорошо растворимого в ацетоне, изопропиловом спирте, этилцеллозольве, хлорированных углеводородах и других органических растворителях.

Условия синтеза и свойства ДЖК приведены ниже:

Соотношение эфир:гидразин гидрат, моли	1:3
Температура, °С	
синтеза	100
размягчения	48
Продолжительность, ч	10
Содержание азота, %	
вычислено	9,11
найдено	8,79; 8,99
Содержание гидразидных групп, %	
вычислено	19,2
найдено	17,4

* Лялюшко К. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 5, с. 30—32.

** Пат. США 2970972.

Для выяснения условий отверждения эпоксидных смол ДЖК была изучена реакция ДЖК с глицидиловым эфиром *п-трет*-бутилфенола (ГЭФ). Исследования показали, что реакция проходит до полного исчерпывания ГЭФ (для всех температур) при молярном соотношении ДЖК : ГЭФ = 1 : 4. Таким образом, ДЖК реагируют с эпоксидными соединениями аналогично дигидразидам алифатических кислот, т. е. в реакцию вступают две аминогруппы.

Были приготовлены лаковые композиции на основе эпоксидной смолы Э-40, ДЖК и растворителя — этилцеллозольва (см. таблицу).

Номер композиции	Состав, вес. %	Продолжительность отверждения, мин	Степень отверждения, %	Свойства Пк: толщина, мкм	относительная твердость по М-3	прочность при ударе, кгс·см	прочность при изгибе по ШГ-1, мм
1	Э-40 — 40,0 ДЖК — 20,0 Этилцеллозольв — 40,0	5 10 15 20 25	38,8 59,5 88,6 89,0 86,9	50	0,85	35	15
2	Э-40 — 40,0 ДЖК — 20,5 Этилцеллозольв — 39,5	15	91,3	55	0,90	50	1
3	Э-40 — 40,0 ДЖК — 21,0 Этилцеллозольв — 39,0	15	90,8	60	0,91	50	1
4	Э-49 — 49,5 Дициандиамид — 1,0 Этилцеллозольв — 49,5	100	91,0	30	0,95	30	>20
5	Э-40 — 63,0 Гексаметилендиамин — 7,0 Этилцеллозольв — 30,0	90	—	85	0,90	50	1

Примечания. 1. Стабильность композиции при хранении 4 мес. 2. Композицию 5 отверждали при 120 °С.

Покрытия отверждали при 200 °С (продолжительность выбрана по данным экстракции пленок диоксаном в аппарате Сокслета в течение 24 ч). У полученных Пк ровная, гладкая, блестящая поверхность. Лучшие физико-механические свойства имеют образцы, содержащие отвердители на 5—10% больше эквивалентного количества (композиции 2 и 3). Для сравнения испытывали композиции с серийно выпускаемыми отвердителями — дициандиамидом и гексаметилендиамином. При испытании Пк на водо- и химстойкость было обнаружено, что образцы, отвержденные ДЖК, намного превосходят по этим показателям образцы, отвержденные дигидразидами алифатических кислот*. Так, пленки композиций, отвержденных ДЖК, выдерживали действие 30%-ных растворов NaOH, H_2SO_4, 3%-ного раствора NaCl и дистиллированной воды более 6 мес, тогда как при отверждении дигидразидами алифатических кислот через 30 сут отмечались отдельные точки коррозии, при отверждении дициандиамидом — 25 сут.

Таким образом, ДЖК могут быть рекомендованы для получения эпоксидных покрытий, отверждающихся при 200 °С в течение 15 мин и имеющих повышенные водо- и химстойкость. Для производства ДЖК используется доступное сырье — гидразин гидрат и ДЭС, выпускаемый лакокрасочными заводами.

На основе проведенных исследований разработан технологический регламент получения ДЖК, который передан для опытного внедрения в ГИПИ ЛКП.

* Л я л ю ш к о К. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 5, с. 30—32.

УДК 666.293:541.64:678.675.01

Новые полиамидоимидные изоляционные материалы

В. В. ТРЕЗВОВ, Т. А. УГАРОВА, В. В. АСТАХИН
(ВЭИ им. В. И. Ленина)

С целью создания электроизоляционных лаков с высокой нагревостойкостью были изучены полиамиды (ПАИ) на основе хлорформилфталевого ангидрида (ХФФА) и ароматических диаминов.

Для синтеза ПАИ применяли метод низкотемпературной поликонденсации в растворителях амидного типа, так как в этом случае можно сразу получать растворы полиамидокислот (ПАК), пригодные для дальнейшего использования.

Диметилформамид (ДМФА), диметилацетатамид (ДМАА) и N-метил-2-пирролидон (NМП) перегоняли над фосфорным ангидридом, а затем над цеолитом CaX, после чего содержание влаги составляло в NМП 0,05%, ДМАА — 0,01% и ДМФА — 0,02%. Хроматографический анализ, выполненный на приборе Хром-3 (t=150 °С, p=0,2 ат, фаза — СКТВ), показал практически полное отсутствие каких-либо примесей. ХФФА получали по известной методике [1], после двойной перегонки т. пл. = 66,5 °С, содержание хлора — 16,75%.

4,4′-Диаминодифениловый эфир (ДАФЭ), 4,4′-диаминодифенилсульфид (ДАДФС) и 4,4′-диаминодифенилсульфон (ДАДФСН) очищали перекристаллизацией, т. пл. 191 и 110 °С соответственно. 4,4′-Диаминодифенилметан (ДАДФМ) и *м*-фенилендиамин (МФДА) перегоняли под вакуумом, т. пл. 94 и 64 °С соответственно.

При синтезе ПАК к раствору диамина, содержащему акцептор хлористого водорода, небольшими порциями добавляли раствор ХФФА в ксилоле и перемешивали в течение 3 ч в атмосфере азота. Процесс получения ПАК и их мол. вес контролировали и оценивали по удельной вязкости 0,5%-ного раствора полимера в NМП при 25 °С. Циклодегидратацию ПАК проводили по следующему режиму: 150 °С — 2 ч, 200 °С — 2 ч, 250 °С — 0,5 ч.

Было исследовано влияние природы растворителя, концентрации исходных веществ, соотношения реагентов, температуры реакции и ряда других факторов на мол. вес получаемых ПАК. Предварительно было установлено, что ПАК с небольшим мол. весом образуются в ДМАА. Эти данные согласуются с результатами, полученными в работе [2]. Однако величина мол. веса зависит от способа введения ХФФА в реакцию и его агрегатного состояния. Ниже приведена удельная вязкость раствора ПАК при различных способах введения в реакцию ХФФА:

	ДМФА	ДМАА	NМП
Сливание растворов ХФФА и ДАФЭ	0,09	0,23	0,19
Порционное введение твердого ХФФА в раствор ДАФЭ	0,12	0,65	0,62
Порционное введение раствора ХФФА в ксилоле в раствор ДАФЭ . . .	0,19	0,88	0,70

По-видимому, при введении в реакцию ХФФА в виде раствора в инертном растворителе (ксилол) обеспечивается более полное, равномерное и быстрое взаимодействие хлорангидридных групп с диаминами, тогда как в случае твердого ХФФА за время его растворения и диффузии в реакционный объем возможно протекание побочных реакций, например взаимодействие ХФФА с ДМАА [3]. Было установлено, что для получения ПАК с максимальным мол. весом суммарная концентрация ХФФА и диамина должна быть 15—20 вес. % в зависимости от способа введения ХФФА и растворителя. В дальнейшем ПАК получали добавлением раствора ХФФА в ксилоле к раствору диамина в амидном растворителе таким образом, чтобы количество ксилола составляло 25% от массы всего растворителя и соотношение ХФФА : диамин было эквимолекулярным.

При использовании ДМАА, содержащего примеси, способные обрывать полимерную цепь и взаимодействовать с исходными мономерами, удельная вязкость растворов ПАК резко падает. Так, с увеличением содержания воды в ДМАА с 0,01 до 1,41% удельная вязкость растворов ПАК умень-

шается от 0,88 до 0,21. Было также замечено, что оптимальное соотношение исходных реагентов сдвигается в сторону небольшого избытка ХФФА. При содержании воды в ДМАА 1,4% оптимальное соотношение ХФФА : ДАФЭ = 1,02—1,03 : 1.

Существенное влияние на мол. вес полимера оказывает природа акцептора хлористого водорода, выделяющегося в процессе реакции. Ниже приведена удельная вязкость раствора ПАК при различных акцепторах водорода:

	ДМАА	NМП
Пиридин	0,34	0,25
Триэтиламин	0,88	0,75
Карбонат натрия	0,51	0,43
Бикарбонат натрия	0,30	0,21

Согласно литературным данным [4], в присутствии триэтиламина в качестве акцептора при введении в реакцию твердого ХФФА получается устойчивый комплекс, который затрудняет полиамидирование. При введении ХФФА в виде раствора в ксилоле образования такого комплекса, по-видимому, не происходит ввиду быстрой реакции хлорангидридной группы с диамином, поэтому ПАК имеет высокий мол. вес. При получении ПАК в присутствии карбоната и бикарбоната натрия полимер после переосаждения во многих случаях теряет растворимость.

Было показано, что для образования ПАК с наибольшим мол. весом температура реакционной смеси должна поддерживаться в пределах 15—20 °С.

Циклизация ПАК в ПАИ может проходить под воздействием различных факторов, в частности под влиянием температуры. Для определения необходимого режима термообработки процесс циклизации ПАК исследовали методом ИК спектроскопии. Сравнение спектров ПАК, не подвергавшейся воздействию повышенной температуры, и ПАК, выдержанной в течение 1 ч при 50 °С, показало, что в спектре последней появляются полосы поглощения имидного цикла 1780 и 605 см$^{-1}$. С увеличением температуры интенсивность этих полос возрастает, но затем при 150 и 200 °С рост интенсивности полос поглощения замедляется так, что ИК спектры полимеров, прогретых при 200 и 250 °С, очень близки. Из полученных данных можно сделать вывод, что имидизация ПАК начинается при 50 °С и при 200 °С приближается к завершению.

В найденных оптимальных условиях были синтезированы ПАК с достаточно высоким мол. весом, позволяющим получить (после циклизации ПАК) прочные эластичные пленки, некоторые свойства которых показаны в табл. 1. Полиамидные пленки имеют также высокие диэлектрические параметры.

Таблица 1

Диамин	Температура начала разложения, °С	Термоэластичность* пленок при 250 °С, сут	Предел прочности при растяжении, кг/см²		Удлинение, %	
			20 °С	200 °С	20 °С	200 °С
4,4′-Диаминодифенилметан	380	10	1550	540	20	45
4,4′-Диаминодифениловый эфир	400	60	1600	850	65	95
м′-Фенилендиамин . . .	270	19	1080	580	10	10
4,4′-Диаминодифенилсульфид	420	34	1200	440	19	67
4,4′-Диаминодифенилсульфон	340	12	1500	570	17	20

* Термоэластичность — перегиб на 180°, который пленка выдерживает без растрескивания после старения при 250 °С в течение нескольких суток.

В качестве примера ниже приведена характеристика пленки на основе ДАФЭ:

Диэлектрические свойства	20 °С	200 °С
Электрическая прочность, кВ/мм . .	180	60
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$2{,}5 \cdot 10^{15}$	$4{,}2 \cdot 10^{12}$
Диэлектрическая проницаемость при 100 Гц	4,6	5,0
Тангенс угла диэлектрических потерь		
100 Гц	0,0065	0,032
1000 Гц	0,0095	0,018

Электропроводность указанного ПАИ занимает промежуточное положение между полиэфиримидом и полиимидом (рис. 1).

Устойчивость ПАИ к термоокислительной деструкции изучали термогравиметрически при постоянной и переменной температурах. Полученные данные (рис. 2) показывают, что наименьшие потери массы (2—3% за 30 сут при 250 °С) имеют ПАИ на основе ДАФЭ и ДАДФС.

Адгезия полиамидного покрытия на основе ДАФЭ к медной подложке составляет 208 г/мм, к алюминиевой — 508 г/мм.

Синтезированные ПАК были использованы для приготовления эмальлаков (опыты *1—5*), свойства которых приведены ниже:

	1	2	3	4*	5**
Растворитель при синтезе ПАК	NМП—75% ксилол—25%	NМП—50% ДМАА—50%	ДМАА—75% ксилол—25%	ДМАА	NМП—75% ксилол—25%
Суммарная концентрация исходных веществ при синтезе ПАК	25	18	20	22	25
Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в NМП при 25 °С	0,62	0,45	0,88	0,51	0,62
Растворитель лака	NМП—75% ксилол—25%	NМП—50% ДМАА—50%	ДМАА—75% ксилол—25%	NМП	NМП
Вязкость лака по ВЗ-1 при 20 °С, с	1170	362	567	1022	1190
Кислотное число лака, мг КОН/г	26,7	24,4	25,3	26,3	20,8
Содержание в лаке, %					
хлора	0,20	0,24	0,18	0,16	Следы
сухого остатка	20	16	16	20	20
Продолжительность высыхания лаковой пленки при 150 °С, мин	5,5	4,0	5,0	5,0	4,0

* Приготовлен из полимера, переосажденного из реакционной смеси водой.
** Приготовлен из полимера, дважды переосажденного смесью этиловый спирт—вода.

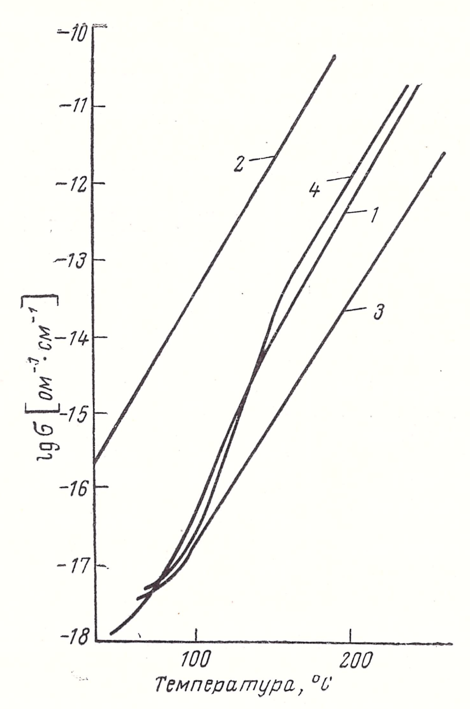


Рис. 1. Электропроводность полиамидимидной (*1*), полиамидной (*2*), полиимидной (*3*) и полиэфиримидной (*4*) пленок.

В опытах *1*—*3* раствор ПАК тщательно фильтровали от солянокислой соли триэтиламина и после разбавления до концентрации 16—20% использовали для эмалирования (растворы большой концентрации трудно перерабатывать на эмальстанках вследствие их очень большой вязкости). Эмальлак *4* готовили из ПАК, синтезированной прибавлением твердого ХФФА к раствору диамина в ДМАА.

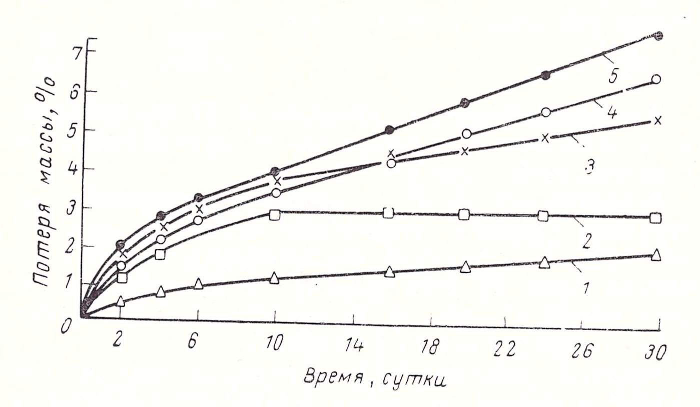


Рис. 2. Термостабильность полиамидимидных пленок при 250 °С:

1 — ДАФЭ; *2* — ДАДФС; *3* — МФДА; *4* — ДАДФМ; *5* — ДАДФСН.

Эмалирование проводов осуществлялось на обычном технологическом оборудовании в 8—12 проходов в зависимости от концентрации эмальлака. Провода с полиамидной изоляцией имели блестящую гладкую поверхность светло-коричневого цвета. Результаты испытаний проводов диаметром 1,00 мм приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер опыта	Диаметральная толщина изоляции, мм	Тепловой удар, кратность ∅, 1 ч		Адгезия (число скруток)	Механическая прочность на истирание (число двойных ходов иглы)		Пробивное напряжение, кВ
		200 °С	250 °С		исходная	24 ч, 200 °С	
1	0,05—0,055	1	1	28	250	204	5,4
2	0,05—0,055	1	1	21	288	208	5,3
3	0,05—0,055	1	2	21	266	196	5,4
4	0,055—0,06	1	1	28	256	202	5,6
5	0,055—0,06	1	2	28	886	—	8,8

Примечание. Эластичность (кратность ∅) эмальпроводов исходная и после 24 ч выдержки при 200 °С равна 1.

Как видно из табл. 2, для проводов с полиамидной изоляцией характерны высокие устойчивость к тепловому удару и механическая прочность; очень сильное влияние на свойства проводов оказывает наличие в эмальлаке веществ, из которых при эмалировании может образоваться соляная кислота, например растворенная солянокислая соль триэтиламина (оп. *1*—*3*). Провода с полиамидной изоляцией обладают высокой нагревостойкостью и, по-видимому, могут длительно эксплуатироваться при 180—200 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berker R. G., Ward K., Green J. W. J. Chem. Soc., 1964, № 9, p. 3475—3477.
2. Жубанов Б. А., Рухина Л. Б. Высокомол. соед., 1971, т. Б13, № 8, с. 618—621.
3. Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомол. соед., 1965, т. А7, № 5, с. 772—777.
4. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С., Зайцев В. И., Высокомол. соед., 1967, т. А9, № 3, с. 653—657.

УДК 667.612.64:547.391.1'261

Окисление непредельных соединений в процессе пленкообразования

(Краткое сообщение)

М. М. МОГИЛЕВИЧ, Г. А. СУХАНОВ
(Ярославский политехнический институт)

Нами на примере олигоэфиракрилатов (ОЭА) рассмотрена связь строения непредельных пленкообразующих и условий полимеризации с протеканием окисления при пленкообразовании.

Использованные ОЭА диметакрилат-(бис-этиленгликоль)-адипинат (МЭА), тетраметакрилат-(бис-триметилолпропан)-адипинат (МТПА) и гексаметакрилат-(бис-пентаэритрит)-адипинат (МПА) имели характеристики [1, 2]. Полимеризацию проводили в пленках толщиной 15—80 мкм на алюминиевых подложках в присутствии 0,55% 1,1'-бис-гидроперекисидициклогексилперекиси и 0,058% нафтената кобальта (в пересчете на металл). Поглощение кислорода при пленкообразовании измеряли на усовершенствованной циркуляционной установке [3]. Внесенные изменения позволили уменьшить объем реакционного сосуда, что повысило чувствительность установки и обеспечило оптимальное соотношение между объемом системы отсчета и системы окисления. Наряду с этим снизилась тепловая инерция сосуда и одновременно сократился период неопределенности отсчета в начале опыта, а также повысилась надежность работы всей циркуляционной установки.

Типичные результаты, характеризующие изменение скоростей окисления (W_{O_2}) и предельных глубин превращения ($\Gamma_{O_{2пр}}$) в зависимости от строения ОЭА и температуры полимеризации, а также толщин пленок и величины парциального давления (мм рт. ст.) кислорода (P_{O_2}) приведены на рис. 1, 2. Окисление при пленкообразовании ОЭА носит автокаталитический характер, причем степень автокатализа и $\Gamma_{O_{2пр}}$ находятся в обратной зависимости от толщины пленки, величины молекулярной функциональности олигомера и увеличиваются с ростом P_{O_2}. Значения W_{O_2} в период автоускорения возрастают в ряду МЭА<МТПА<МПА. Длительность периода автоускорения при прочих равных условиях сокращается с повышением температуры, толщины пленки и молекулярной функциональности. В ходе пленкообразования осуществляется смена режимов окисления с переходом из кинетического в диффузионный. Экспериментально этот переход отвечает точке расщепления совпадающих участков кривых Γ_{O_2}—τ (см. рис. 1 и 2).

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при пленкообразовании ОЭА (*1*—*5*—35 мкм; *3'*—15 мкм):
1 — МЭА, 100 °С; *2* — МЭА, 80 °С; *3*, *3'* — МТПА, 80 °С; *4* — МТПА, 65 °С; *5* — МПА, 65 °С.

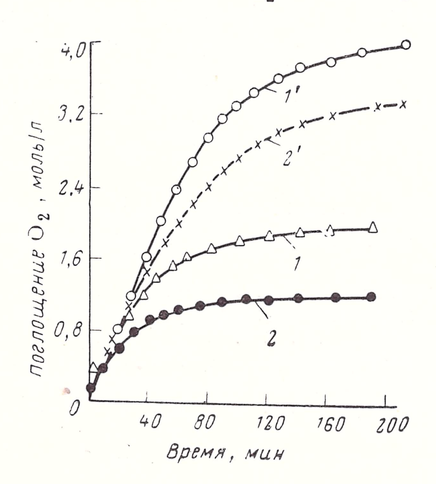


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при пленкообразовании МТПА в атмосфере с различной концентрацией кислорода (*1*, *1'* — 35 мкм; *2*, *2'* — 80 мкм):
1, *2* — 160 (воздух); *1'*, *2'* — 760; температура 65 °С.

Интерпретация указанных закономерностей осуществляется на основе предложенной послойной модели окислительной полимеризации при пленкообразовании [4]. Описанные особенности окисления при пленкообразовании ОЭА соблюдаются также для олигомерных аллиловых эфиров и низкомолекулярных каучуков [5] и должны быть действительны для непредельных соединений других классов. Целенаправленное воздействие на величины W_{O_2} и $\Gamma_{O_{2пр}}$ при пленкообразовании возможно путем изменения толщины пленок и молекулярной функциональности олигомеров наряду с изменением скоростей инициирования и температуры полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Могилевич М. М., Архипов М. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 6, с. 26—30.
2. Могилевич М. М., Суханова Н. А., Яблонский О. П., Королев Г. В. Изв. ВУЗ., сер. химия и хим. технол., 1973, т. 16, № 12, с. 1898—1903.
3. Суханов Г. А. В кн.: Физическая химия. Сборник научных трудов Ярославского политехнического института. Ярославль, 1974, с. 121—122.
4. Могилевич М. М. Диссертация. ЛТИ им. Ленсовета, 1974.
5. Могилевич М. М., Суханов Г. А., Королев Г. В., Суханова Н. А. Высокомол. соед., 1974, т. 16А, № 12, с. 2693—2695.

УДК 667.621.26:667.621.4/.5+547.538.141

Водоразбавляемая эмаль МС-278

(Краткое сообщение)

Ю. Ф. ВОРОБЬЕВ, М. М. БАБКИНА, Л. В. НИЦБЕРГ, Д. С. ЯКУБОВИЧ, Р. А. МАРТЫНЕНКОВА, К. Л. ГОТШТЕЙН
(ГИПИ ЛКП)

Эмаль МС-278 (ВТУ ОП 372—71) черная полуматовая горячей сушки на основе сополимера малеинизированного льняного масла со стиролом предназначена для защитно-декоративной окраски деталей кинофотоаппаратуры, электробытовых приборов и других изделий из черных и цветных металлов.

Выпускается в нейтральной форме. Для приготовления рабочего раствора эмаль разбавляется водой с электропроводностью не более 20 мкСм. Наносится одним слоем методом электроосаждения.

Характеристика рабочего раствора эмали и основные параметры процесса окраски

Электропроводность, мкСм, не более	1800
pH раствора (при необходимости устанавливается триэтиламином)	8,0—8,5
Содержание нелетучих, %	40±2
Рассеивающая способность (по методу ФИАТ—ВАЗ), см, не менее	8
Напряжение, В	40—120
Продолжительность электроосаждения, с	60—160
Стабильность 10%-ного раствора, сут, не менее	21

Продолжительность высыхания покрытия 60 мин при 180 °С, толщина пленки не менее 20 мкм.

Покрытие имеет ровную полуматовую поверхность, стойко к воздействию минерального масла, бензина, воды.

Внедрение эмали МС-278 позволит отказаться от хромирования «с искрой», при котором требуются импортные стеклянные шарики и другие вспомогательные материалы, и изготавливать ряд деталей из стали вместо латуни.

Экономический эффект от применения эмали МС-278 составляет 91,5 тыс. руб. на тонну.

Изготовитель эмали МС-278 — Опытный завод ГИПИ ЛКП.

Для производства МС-278 используется отечественное сырье, кроме бутилцеллозольва, однако в Советском Союзе осваивается его производство.

Лакокрасочные материалы, аналогичные эмали МС-278, за рубежом не выпускаются.

УДК 667.621.264:667.638.2:678.674+678.664

Водоразбавляемая пассивирующая грунтовка АУ-0118

(Краткое сообщение)

Л. В. НИЦБЕРГ, С. М. ФИРГЕР, О. Ю. ХЕНВЕН, Н. И. САВИЦКАЯ, Ф. М. КУСТОВА, Ю. Н. ГРИГОРЬЕВА, Н. Г. ПАВЛЮКОВА, И. А. ПРОНИНА, А. А. БЛАГОНРАВОВА, Л. Д. ЖИДКОВА, Ф. Н. ГВОЗДЕВА, К. Д. ИЛЬИНА
(ГИПИ ЛКП)

Пассивирующая грунтовка АУ-0118 изготавливается на основе водорастворимой уралкидной смолы ВУПФС-35 (ВТУ НЧ 7-11—72) и предназначается для нанесения методом электроосаждения. Выпускается в «кислой» форме в виде 78—80%-ной пасты.

Срок хранения 6 мес.

Нейтрализацию грунтовки производят смесью триэтанол — триэтиламин, разведение по рабочей концентрации — деминерализованной водой. Применение указанной смеси нейтрализаторов дает возможность значительно повысить буферные свойства раствора и, следовательно, работать в ваннах без диализных карманов.

Грунтовка АУ-0118 по защитным свойствам превосходит серийно выпускаемую электрофорезную грунтовку ФЛ-093 и грунт-эмаль ЭП-0117. Однако повышенная температура сушки (180—200 °С, 30 мин) не позволяет применять ее для нанесения на изделия из цветных металлов. Покрытие грунтовкой АУ-0118 имеет высокую твердость и износостойкость.

Характеристика рабочего раствора и основные параметры процесса окраски

Электропроводность, мкСм	800—1200
Концентрация, %	11±2
pH	8,2—8,5
Рассеивающая способность (по методу ФИАТ—ВАЗ), см	9—10
Температура ванны, °С	23±2
Напряжение при нанесении, В	140—200
Продолжительность электроосаждения, с	90—120

Продолжительность сушки 30 мин при 180 °С, толщина покрытия 20—25 мкм.

Покрытие имеет высокие защитные и физико-механические свойства:

Прочность при ударе по прибору У-1а, кгс·см	50
Эластичность по Эриксену, мм	8
Адгезия по методу решетчатого надреза	1_1
Стойкость пленки (сталь) к действию 3%-ного раствора NaCl и в атмосфере 100%-ной влажности, ч	720

Грунтовка АУ-0118 выпускается Опытным заводом ГИПИ ЛКП.

По составу и по физико-механическим свойствам грунтовка АУ-0118 так же, как и грунт-эмаль ЭП-0117 не имеет аналогов за рубежом.

Грунтовка проходит расширенные испытания на предприятиях сельхозмашиностроения. Экономический эффект от внедрения материала составит, по предварительным данным, около 1 млн. руб. за счет автоматизации производства и замены трехслойного покрытия на однослойное. Ориентировочная стоимость грунтовки 2900 руб. за 1 тонну.

УДК 667.633.263.3:678.674+678.664

Новые быстросохнущие лакокрасочные материалы на основе уралкидных смол

(Краткое сообщение)

М. И. РАТНЕР, В. А. АЛЕЩЕНКОВ, Б. Н. БАДАЛОВ, Л. П. ЛАВРИЩЕВ
(ГИПИ ЛКП)

В последние годы в связи с решением задач по повышению производительности труда в промышленности, в частности при окраске различного оборудования и транспортных средств, а также при ремонтной окраске, появилась необходимость в применении быстросохнущих лакокрасочных материалов, которые позволят сократить производственный цикл окраски изделий, повысить производительность труда, уменьшить производственные площади, занятые под окрасочные операции, сократить энергетические затраты и улучшить качество покрытий.

Широкое распространение в производстве быстросохнущих материалов получили уралкиды — алкидные смолы, модифицированные изоцианатом путем частичной замены фталевого ангидрида на изоцианат при синтезе смолы. За рубежом* покрытия на основе уралкидов применяют в самых разнообразных областях, начиная от бытовых электроприборов, покрытий для полов, дерева, стеклопластиков и кончая окраской вагонов, судов, стальных конструкций, где особенно важны быстрота сушки покрытий и их долговечность.

В ГИПИ ЛКП на основе уралкидных смол разработаны быстросохнущие эмали УРФ-1128 различных цветов и грунтовка УРФ-0106. Основные показатели этих материалов приведены ниже:

	Эмаль УРФ-1128 (ТУ 6-10-1421—74)	Грунтовка УРФ-0106 (ТУ 6-10-1424—74)
Цвет пленки*	Светло-дымчатый (581, 859), голубой (449, 450), красный (6,20); по согласованию с потребителем эмали могут выпускаться и других расцветок	Красно-коричневый. Оттенок не нормируется
Внешний вид пленки	Однородная, глянцевая, без механических включений	Однородная, без механических включений
Содержание нелетучих, %		60—64
светло-дымчатая	58—62	
голубая	56—60	
красная	54—58	
Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	50—90	50—120
Степень перетира по методу «клин», не более	20	30
Время высыхания, не более		
при 18—22 °С, ч	6	4
при 80 °С, мин	30	30
Твердость пленки по прибору МЭ-3, не менее	0,4	0,4
Укрывистость (в пересчете на сухую пленку) по «шахматной доске», г/м², не более	60	—
для красной	90	

* Cornelius D. Pigment a. Resin Technol., 1972, v. 1, № 3, p. 28.

Адгезия методом параллельных надрезов, баллы, не более	1_2	1_2
Прочность пленки		
при ударе (по прибору У-1), кгс·см, не менее	40	40
при изгибе, мм, не более	3	3
Способность пленки к шлифованию	—	Пленка после шлифования должна образовывать ровную поверхность, шкурка не должна засаливаться

* В скобках указан цвет пленки эмали в соответствии с картотекой цветовых эталонов.

Эмали УРФ-1128 различных цветов представляют собой суспензию пигментов в уралкидном лаке с добавкой сиккативов; предназначаются для окраски изделий, предварительно загрунтованных грунтовками ФЛ-03К (ГОСТ 9109—59), ГФ-020 (ГОСТ 4056—63), УРФ-0106 (ТУ 6-10-1424—74), ЭФ-0121 (ТУ НЧ 21-66—72), эксплуатирующихся в атмосферных условиях.

Грунтовка УРФ-0106 представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в уралкидном лаке с добавкой сиккативов и служит для грунтования металлических и деревянных поверхностей, а также для защиты от коррозии поверхности стальных и чугунных деталей при хранении в атмосферных условиях.

Грунтовку УРФ-0106 наносят краскораспылителем при рабочей вязкости 15—16 с по ВЗ-4 при 20 °С. Эмаль УРФ-1128 наносят кистью (рабочая вязкость 18—20 с при 20 °С по ВЗ-4), безвоздушным распылением и в электрополе. Разбавление до рабочей вязкости эмали и грунтовки производят сольвентом (ГОСТ 1928—67), уайт-спиритом (ГОСТ 3134—52), ксилолом (ГОСТ 9410—71, 9949—62, ТУ 38-1-01-13—70 или ТУ 38-1-213—68) или их смесью.

Эмали УРФ-1128 рекомендуется применять взамен эмали ПФ-115 при окраске железнодорожных вагонов, подвижного состава городского пассажирского транспорта (автобусы, троллейбусы, трамваи), металлических строительных конструкций, а также других объектов, особенно в тех случаях, когда важна быстрота сушки покрытия.

Эмаль УРФ-1128 обладает следующими преимуществами в сравнении с эмалью ПФ-115: ускоренный режим сушки покрытий, более высокая твердость и повышенная абразивостойкость, улучшенный декоративный вид.

Грунтовка УРФ-0106 (рекомендуемая взамен грунтовки ГФ-020) отличается ускоренным режимом сушки, более высокой седиментационной устойчивостью и лучшими защитными свойствами.

Быстросохнущие эмали УРФ-1128 и грунтовка УРФ-0106 в настоящее время нашли широкое применение* при ремонтной окраске подвижного состава городского пассажирского транспорта г. Москвы.

При эксплуатации в системе городского пассажирского транспорта уралкидных материалов производственный цикл ремонтной окраски по времени сокращается в 5—6 раз по сравнению с окраской, производимой серийными эмалями ПФ-115 и грунтовкой ГФ-020. За счет сокращения простоя подвижного состава экономический эффект от применения уралкидных материалов составляет 4500—5000 руб. на 1 т лакокрасочного материала или 50—70 руб. за единицу подвижного состава.

Уралкидные эмали УРФ-1128 и грунтовка УРФ-0106 внедрены в производство и с 1974 г. выпускаются серийно на Рижском лакокрасочном заводе.

* Ратнер М. И., Алещенков В. А., Медведев Е. К., Лаврищев Л. П. Из опыта работы автобусного транспорта Мосгорисполкома. М., ЦБНТИ Минавтотранспорта РСФСР, 1973, с. 3—8.

Институт неорганической химии АН Латвийской ССР предполагает провести второй семинар «Окраска по ржавчине».

Желающие принять участие в работе семинара должны обратиться по адресу: Латвийская ССР, Рига, ГСП, ул. Мейстару, 10, Институт неорганической химии, ОПР и запросить информационную анкету, которая облегчит составление программы семинара.

Применение лакокрасочных материалов

УДК (047)667.6:678.026.37

Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждением

В. Н. РАТНИКОВ, И. А. КРЫЛОВА
(НПО «Лакокраспокрытие»)

Прошло 10 лет после внедрения в промышленность первой линии окраски методом электроосаждения. За эти годы электроосаждение получило во всем мире признание и заняло соответствующее место среди современных методов окраски. Определились его области применения, достоинства и недостатки.

Основными преимуществами электроосаждения по сравнению с другими способами окраски являются:

1. Использование водоразбавляемых лакокрасочных материалов, что исключает взрыво- и пожароопасность при проведении окрасочных работ, а также улучшает санитарно-гигиенические условия труда.
2. Равномерность по толщине нанесенного покрытия даже на изделиях сложной конфигурации.
3. Высокие защитные и механические свойства получаемых покрытий.

К недостаткам метода следует отнести:

1. Возможность получения лишь тонких однослойных покрытий на токопроводящей поверхности.
2. Высокие капитальные затраты на оборудование.
3. Ограниченные сроки хранения и использования лакокрасочных материалов.

Нанесение лакокрасочных материалов электроосаждением впервые было осуществлено в автомобильной промышленности. Вслед за этим метод быстро завоевал популярность в тех отраслях машиностроения, где требуется получение грунтовочных и однослойных покрытий: электро- и радиотехнике, сельскохозяйственном машиностроении, авиации, промышленности электробытовых машин, приборов домашнего обихода (особенно металлической мебели), для защиты металлоконструкций и т. п. По данным работы [1], окраска электроосаждением в 1972 г. составляла 1,5% от общего объема окрасочных работ; в будущем предполагается ежегодный прирост более чем на 20%. По мнению специалистов английской фирмы Electrophoresis Instrument, около 60% промышленных лакокрасочных покрытий в настоящее время может быть нанесено электроосаждением [2]. Этот метод окраски, наряду с электростатическим распылением и нанесением порошковых красок, признается основным для отделки металлических поверхностей [1, 3].

В СССР начало разработки материалов, техники и технологии электроосаждения относится к концу 1964 г. Первым отечественным лакокрасочным материалом для этого метода окраски была водоразбавляемая эмаль ФЛ-149Э [4]. На этой эмали были изучены некоторые закономерности электроосаждения и установлены технологические параметры нанесения. В 1967 г. на Кишиневском заводе «Электромашина» была пущена первая отечественная линия электроосаждения эмали ФЛ-149Э [5]. Недостатком этого лакокрасочного материала является возможность получения покрытия лишь черного цвета, его невысокая стойкость, а также технологигические неудобства при нанесении (корректировка ванны органическими растворителями, низкая рассеивающая способность и др.).

В результате исследовательских и экспериментальных работ, проводимых НПО «Лакокраспокрытие», ГИПИ ЛКП, ИФХ АН СССР и рядом других организаций, к настоящему времени изучены физико-химические процессы, протекающие при образовании покрытий в условиях электроосаждения, создан ассортимент отечественных водоразбавляемых лакокрасочных материалов для этого метода, разработаны технология их нанесения и оборудование для окраски мелких и среднегабаритных изделий.

В отличие от традиционных методов окраски (окунания, облива, распыления), при которых в первой стадии происходит испарение растворителей, при электроосаждении на первой стадии (так называемой стадии предформирования) на электроде (аноде) появляется водонерастворимый осадок за счет потери растворимости пленкообразователями при взаимодействии их с продуктами сопутствующих электрохимических реакций (ионами водорода или металла). Затем осадок уплотняется

и обезвоживается вследствие синерезиса или электроосмоса, а в процессе термоотверждения образуется сетчатый полимер из обезвоженной высококонцентрированной олигомерной системы.

От структурно-механических свойств осадков на аноде (окрашиваемом изделии) зависит толщина, пористость покрытий, а также значения максимально допустимых электрических параметров нанесения. При этом за счет потери растворимости в анодном пространстве каждой структурной единицей раствора пленкообразователя создаются условия для формирования пленок с равномерной надмолекулярной структурой, состоящей из элементов меньшего размера, чем при других методах окраски.

В результате большее число реакционноспособных групп находится на поверхности образующихся надмолекулярных структур; следовательно, создаются условия для более полного их взаимодействия. К тому же регенерация реакционноспособных карбоксильных групп на стадии выделения осадка на аноде обусловливают бо́льшую, чем при других методах нанесения, скорость образования сетчатого полимера в процессе сушки (речь идет об одних и тех же материалах). При этом увеличивается густота структурной сетки и уплотняется структура покрытий, что ускоряет релаксационные процессы. В результате образующиеся при электроосаждении покрытия обладают меньшими внутренними напряжениями, лучшими физико-механическими и защитными свойствами, а также большей долговечностью в сравнении с покрытиями, сформированными из тех же лакокрасочных систем другими методами (распылением, наливом). Все сказанное выше относится к случаю образования осадка на аноде в кислотной форме. Если же осадок на аноде отлагается по механизму солеобразования, возможно формирование сетчатой структуры за счет ионной связи между молекулами пленкообразователя. Это приводит к формированию жестких крупноглобулярных покрытий с пониженными защитными и физико-механическими свойствами.

Помимо состава лакокрасочного материала и природы металла подложки на процесс электроосаждения и свойства образующихся покрытий влияют концентрация и pH материала, электрические параметры и время процесса, температура, скорость перемешивания, а также форма выпрямленного тока. Большое значение имеет также скорость выработки ванны, поскольку при старении водных растворов пленкообразователей протекают процессы их окисления, омыления по сложноэфирным связям и гидролиза по солевым группам.

Основываясь на физико-химических закономерностях процесса, разрабатываются лакокрасочные материалы для этого метода, технология окраски, требования к аппаратурному оформлению процесса.

В таблице приведены данные по ряду работающих в СССР линий электроосаждения с ваннами емкостью более 2 м^3.

С 1974 года кузова всех легковых автомобилей, выпускаемых в нашей стране, грунтуются электроосаждением. Начинается его внедрение и для грунтовки деталей грузовых автомобилей. Пущена первая крупная линия окраски рам и лонжеронов автомобилей ЗИЛ, на очереди — линии электроосаждения на Минском и Горьковском автозаводах. Предусматривается грунтовка многих крупных автомобильных деталей на КАМАЗе. В настоящее время является очевидным, что в ближайшем десятилетии метод электроосаждения будет основным при грунтовке кузовов и большинства автомобильных деталей.

Другой отраслью, в которой применение этого метода в нашей стране перспективно и целесообразно, является тракторное и сельскохозяйственное машиностроение. За последние годы резко возросли требования к надежности и долговечности тракторов и сельскохозяйственных машин, в частности к увеличению сроков службы и декоративных

Отечественные линии окраски электроосаждением

Предприятие	Назначение линии	Объем ванны, м^3	Применяемый лакокрасочный материал
ВАЗ (3 линии)	Грунтовка кузовов легковых автомобилей	110	Грунтовка ФЛ-093 красно-коричневая или серая
ВАЗ	Окраска и грунтовка мелких автомобильных деталей	30	ФЛ-093 черная
ВАЗ	Окраска автомобильных колес	30	Грунт-эмаль УР-1154
АЗЛК	Грунтовка кузовов легковых автомобилей	126	Грунтовка ФЛ-093 красно-коричневая или серая
АЗЛК	Окраска мелких автомобильных деталей	40	Грунтовка ФЛ-093 черная
Ижевский машиностроительный завод	Грунтовка кузовов легковых автомобилей	126	Грунтовка ФЛ-093 красно-коричневая или серая
ГАЗ	То же	120	То же
АвтоЗИЛ	Окраска рам, лонжеронов, запчастей грузовых автомобилей	145	Грунтовка ФЛ-093 черная
Завод «Коммунар», г. Запорожье	Грунтовка кузовов легковых автомобилей	110	Грунтовка ФЛ-093 красно-коричневая или серая
Тракторный завод, г. Владимир	Грунтовка облицовочных деталей трактора	50	Грунтовка ФЛ-093 серая
Завод «Экранас», г. Паневежис	Окраска защитных бандажей телевизоров	5	То же
Электровакуумный завод, г. Новгород	То же	5	То же
Завод «Электромашина», г. Кишинев	Окраска деталей стиральных машин	2,6	Грунтовка ФЛ-093 черная
Завод холодильников, г. Кишинев	Окраска холодильников	30	Эмаль В-АС-1162
Завод тепловой автоматики, г. Москва	Корпуса и детали приборов	3,6	Грунтовка ФЛ-093 серая

свойств лакокрасочных покрытий. В 1970—71 гг. головным институтом отрасли НИИТМ, г. Ростов-на-Дону совместно с НПО «Лакокраспокрытие», заводом «Ростсельмаш» и рядом тракторных заводов были разработаны новые типовые технологические процессы окраски тракторов и сельскохозяйственных машин с применением метода электроосаждения. Для ускорения внедрения метода в этой отрасли было заключено соглашение с венгерским Объединением HAFE, которое предусматривает поставку комплектных окрасочных линий, включающих установки электроосаждения.

Первая крупная линия электроосаждения в этой отрасли была успешно сдана в эксплуатацию на Владимирском тракторном заводе в 1973 году; на ней грунтуют облицовочные детали трактора Т-25.

В 1974—75 гг. намечен пуск четырех линий на заводе «Ростсельмаш» и одной на Челябинском тракторном заводе.

Метод внедряется также в промышленности электробытовых машин и приборов (окраска деталей стиральных машин, холодильников, пылесосов), в электротехнической (окраска различных кожухов, деталей электродвигателей и т. п.), радиотехнической и светотехнической отраслях. Экономически очень выгодным оказалось внедрение метода в оптической промышленности при нанесении покрытий на детали фотоаппаратов и оптических приборов взамен ранее применявшегося черного хроматирования.

В настоящее время перспективным является использование электроосаждения для получения защитно-декоративных покрытий на алюминиевых строительных конструкциях взамен дорогостоящего цветного анодирования. Процесс заключается в специальной обработке поверхности изделий из алюминиевых сплавов, обеспечивающей получение тонких неуплотненных анодных пленок, на которые затем электроосаждается особая смола. При этом образуется однослойное покрытие.

Довольно сложную проблему представляет собой окраска электроосаждением различных мелких деталей. Основная трудность заключается в обеспечении надежного электрического контакта каждого изделия с анодной шиной. На линии АЗЛК для окраски мелких автомобильных деталей последние транспортируются в проволочных корзинах. Этот способ наиболее удобен и легко осуществим. Однако он пригоден только для тех изделий, которые имеют минимальные (точечные) соприкосновения с корзинами и между собой. Поэтому в НПО «Лакокраспокрытие» для окраски мелких изделий массой до 50 г разработана технология с применением автоматических магнитных игольчатых подвесок, обеспечивающих минимальное повреждение наносимой пленки. Изготовлена автоматическая линия, которая в настоящее время проходит промышленные испытания.

В большинстве же случаев для окраски мелких деталей применяют линии пульсирующего типа с комплектацией изделий на подвесках по нескольку десятков и даже сотен штук. При этом брак снижается до минимума, но навеска и снятие изделий являются очень трудоемкими операциями.

При организации серийного выпуска установок для окраски малогабаритных изделий темпы внедрения метода электроосаждения в электро-, радио- и светотехнической отраслях промышленности, при производстве предметов бытового назначения несомненно резко возрастут.

Все действующие в настоящее время в стране линии электроосаждения работают на отечественных лакокрасочных материалах. Грунтовка ФЛ-093 (ТУ 6-10-889—71) на резидроле ВА-133 — основной применяемый материал; по своим технологическим, защитно-декоративным свойствам и величине рассеивающей способности практически не уступает современным зарубежным грунтам. То же можно сказать и о разработанной ГИПИ ЛКП алюминиевой эмали УР-1154 (ВТУ НЧ-7-13—72), которая используется на АвтоВАЗ для окраски дисков колес.

Очень хорошими технологическими и защитно-декоративными свойствами обладает черная матовая эмаль МС-278 (ВТУ ОП-372—71) успешно применяемая в оптической промышленности. Эмали ЭП-2100 (ВТУ НЧ-7-12—72) разных расцветок используются при окраске различных мелких изделий в радиотехнической и электротехнической промышленности.

Перспективной является белая акриловая эмаль В-АС-1162 (ВТУ НЧ-7-18—73), предназначенная для однослойной окраски холодильников, светильников, медицинского оборудования, металлической кухонной мебели (толщина однослойного покрытия 40—50 мкм). На основе акриловых связующих можно организовать промышленный выпуск цветных эмалей.

Новым направлением в создании лакокрасочных материалов для электроосаждения следует считать разработку в ГИПИ ЛКП пассивирующих грунтовок ЭП-0117 (ВТУ НЧ-7-10—72) и АУ-0118 (ВТУ НЧ-7-11—72) для окраски черных и цветных металлов. Покрытия ими имеют повышенные коррозионно-защитные свойства*.

По всей вероятности, в ближайшем десятилетии электроосаждение в большинстве случаев будет применяться для получения грунтовочных покрытий, перекрываемых слоями, нанесенными другими способами. Это в первую очередь объясняется трудностями устранения дефектов, которые могут возникнуть в процессе окраски. В этой связи очень перспективной является разработка водоразбавляемых материалов, наносимых различными традиционными методами на электроосажденные Пк до их сушки.

Как известно, метод электроосаждения требует специальной подготовки поверхности перед нанесением материалов. В НПО «Лакокраспокрытие» разработаны моющие и фосфатирующие составы для обработки поверхности КМ-1 и КФ-1, которые обеспечивают получение фосфатных пленок с необходимыми свойствами. Организован промышленный выпуск моющего концентрата КМ-1 и фосфатирующего концентрата КФ-1. В настоящее время создаются рецептуры моющих и фосфатирующих

* Более полная информация о лакокрасочных материалах для электроосаждения приведена в работе [6].

композиций, сокращающих время обработки поверхности в 1,5—2 раза.

К сожалению, Министерство химического машиностроения СССР не уделяет внимания организации производства оборудования для окраски электроосаждением. В СССР серийно не выпускается необходимые для комплектации крупногабаритных установок электроосаждения источники питания, агрегаты обессоливания воды, теплообменники с требуемыми типами насосов и фильтров и пр.

Вопросы проектирования установок с ваннами емкостью <30 м³ практически решены. НПО «Лакокраспокрытие» создан размеротипаж на такие установки. Совместно с институтом ВЦНИИОТ ВЦСПС разработаны рекомендации по проектированию и эксплуатации оборудования для электроосаждения, в котором выполняются все санитарно-технические требования. В НПО «Лакокраспокрытие» имеется техническая документация на лабораторные установки типа ВЭЛ-1М, «Карусель», аппарат ПЭНП-1 с ванной емкостью 70—130 л и 4 м³. Последняя снабжена типовой насосно-фильтрующей станцией, установкой очистки сточных вод, насосом для механической загрузки лакокрасочного материала. Разработано техническое задание на тиристорные источники питания.

Техническая документация на установки обессоливания воды для линий электроосаждения различной производительности разработана ВПТИ по электробытовым машинам и приборам (г. Кишинев). НПО «Лакокраспокрытие» совместно с ВНИИпластмасс созданы и продолжают совершенствоваться технологические способы поддержания параметров электроосаждения в устанавливаемых диапазонах, основанные на ионном обмене и мембранных методах разделения смесей: применение ионообменных смол (КБ-41, АВ-17-8 ч. с.), электродиализа с использованием ионнообменных мембран (МК-40, МК-41), а также ультрафильтрации.

Ультрафильтрация — процесс молекулярного разделения растворов и коллоидных систем на составные части при прохождении их через полупроницаемые мембраны. Впервые ультрафильтрация при электрооосаждении была применена на заводе американской фирмы General Motors в 1970 г. При окраске кузовов легковых автомобилей и других изделий сложной конфигурации потери лакокрасочного материала составляют до 30% от общего расхода. Ультрафильтрация позволяет свести эти потери к минимуму; кроме того, значительно сокращаются расходы технической и обессоленной воды, а также обеспечивается контроль и поддержание состава лакокрасочных материалов. При ультрафильтрации решается и проблема очистки сточных вод. В настоящее время считается экономически нецелесообразным эксплуатировать установки электроосаждения без применения ультрафильтрации.

В 1974 г. пущена в эксплуатацию первая в СССР установка ультрафильтрации фирмы Dürr на линии АЗЛК. В 1975 г. НПО «Лакокраспокрытие» и ВНИИПМ должны разработать и изготовить опытную партию отечественных ультрафильтров для оснащения опытно-промышленной установки ультрафильтрации.

Чтобы оснастить отечественные линии электроосаждения установками ультрафильтрации необходимо в ближайшее время наладить серийный выпуск ультрафильтрационных мембран трубчатой конструкции на одном из предприятий Союзпластполимера. Однако Союзпластполимер не уделяет внимания этому вопросу.

Вопросы, связанные с технико-экономическими показателями метода окраски электроосаждением будут предметом отдельной статьи.

Все о чем говорилось выше, относится к окраске анодным электроосаждением. Его недостатком является анодное растворение окрашиваемого металла, что требует специальной подготовки поверхности изделий и снижает защитные свойства покрытий. В связи с этим определенно перспективно катодное электроосаждение (так называемый катафорез). В США пущена первая промышленная линия окраски деталей компрессоров катодным электроосаждением. Достоинством этого способа является возможность получения чисто белых и прозрачных пленок. Коррозионная стойкость покрытий по сравнению с анодным процессом возрастает в 4—8 раз. При этом можно одновременно окрашивать детали из разных металлов (например, стали и меди). Катодное электроосаждение требует специальных лакокрасочных материалов. Существенным недостатком его являются еще более высокие капитальные затраты на оборудование, так как аппаратура должна быть в кислотостойком исполнении.

Другим перспективным направлением в области получения защитных пленок электроосаждением является применение водных полимерных дисперсий, дающих равномерные покрытия регулируемой толщины с заданным комплексом свойств. Предполагают, что развитие последнего направления приведет к слиянию порошковой технологии окраски с электроосаждением, и в будущем это будет одним из основных методов защитно-декоративной отделки поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ind. Finishing, 1972, v. 48, № 11, p. 88.
2. Ind. Finishing a. Surface Coatings, 1972, v. 24, № 293, p. 26—28.
3. Industrie — Lackier — Betrieb, 1970, Bd. 38, № 7, S. 317—319.
4. Крылова И. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 1, с. 33—38.
5. Котляровский Л. Б. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 1, с. 72—74.
6. Крылова И. А. и др. Электроосаждение, как метод получения лакокрасочных покрытий, М., «Химия», 1974. 135 с.

УДК 667.6:678.026.37

Физико-химические свойства водорастворимой смолы ВПФДКЭ-53

Л. В. НИЦБЕРГ, С. М. ФИРГЕР, Г. В. РУДНАЯ, О. Ю. ХЕНВЕН, Н. И. САВИЦКАЯ

(ГИПИ ЛКП)

Широкое развитие электроосаждения в значительной мере объясняется большим ассортиментом водорастворимых связующих, на основе которых создана гамма лакокрасочных материалов, наносимых этим методом.

Имеющиеся в настоящее время анионоактивные смолы делятся на 4 группы: малеинизированные масла, малеинизированные или стиролизованные алкиды, эпоксиэфиры и акриловые смолы [1—6]. Масляные системы более дешевы, обладают высокой стабильностью, покрытия (Пк) на их основе стойки к действию растворов NaCl, недостаток — темный цвет пленки и худший блеск по сравнению с другими пленкообразователями [4]. Акриловые смолы дают возможность получать светлые Пк с высоким блеском, эластичностью, хорошей щелоче- и водостойкостью [4, 6]. Эпоксиэфиры и модифицированные алкиды применяются для получения материалов с высокой рассеивающей способностью и хорошими защитными свойствами, а также в автомобильной промышленности в качестве грунтов [5].

В ГИПИ ЛКП была синтезирована алкидно-эпоксидная водорастворимая смола, получившая марку ВПФДКЭ-53 (кислотное число 50, мол. вес 1500) [7]. Известно, что тип нейтрализатора играет существенную роль, определяя в значительной степени стабильность материала, его электрохимические характеристики (в первую очередь рассеивающую способность, величина которой зависит от соотношения электропроводностей раствора и осаждаемой пленки [8, 9]) и структуру образующихся Пк.

Из рис. 1 видно, что тип амина незначительно влияет на проникающую (рассеивающую) способность (кр. *1—3*). При этом электропроводность раствора меняется в пределах 900—1000 мкСм. Нейтрализация аммиаком и особенно щелочью увеличивает проникающую способность, что вызвано значительным (до 2000 мкСм) возрастанием электропроводности. Однако пленки после сушки имеют «кратеры», и в результате щелочного омыления резко падает стабильность растворов.

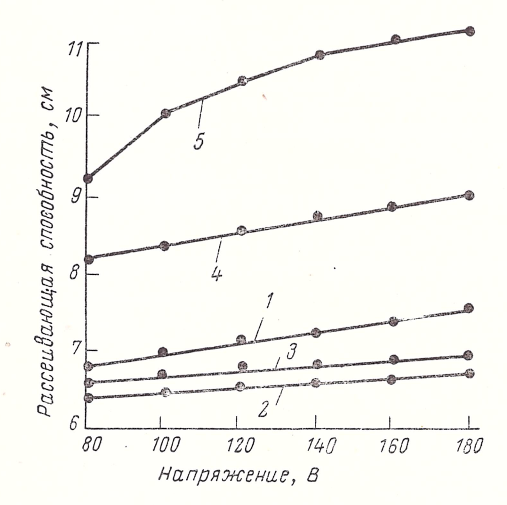


Рис. 1. Изменение проникающей способности 10%-ного раствора смолы ВПФДКЭ-53 в зависимости от типа нейтрализатора:

1 — триэтиламины; *2* — триэтаноламин; *3* — диэтаноламин; *4* — аммиак; *5* — КОН.

Представляло интерес выяснить разницу в составе образующихся Пк при нейтрализации растворов различными основаниями. Методом ИКС было проведено сравнение образцов смолы ВПФДКЭ-53, нейтрализованной NaOH, NH_4OH, триэтиламином. Результаты изучения ИК спектров* всех исследованных образцов находятся в хорошем согласии с аналогичными данными для других пленкообразователей, например для водоразбавляемой алкидной смолы, нейтрализованной аммиаком и триэтиламином [1].

Кроме того, на ИК-спектрах отвержденных при 150 °С пленок смолы ВПФДКЭ-53 следует отметить весьма существенное уменьшение интенсивности поглощения в области 900 см$^{-1}$ и некоторое уменьшение интенсивности поглощения в области 3500—3000 см$^{-1}$ (валентные колебания карбоксильных и спиртовых гидроксилов), что может быть связано с расходованием кислых и гидроксильных спиртовых групп (частичной полиэтерификацией) в процессе отверждения покрытия.

Для водорастворимых систем весьма существенной является проблема стабильности [9], обусловленная тем, что в слабощелочной среде может идти гидролитическое расщепление; образующиеся при этом низкомолекулярные продукты увеличивают электропроводность ванны и уменьшают сопротивление пленки. Это вызывает возрастание толщины Пк и падение рассеивающей способности материала. Наряду с гидролизом происходит автоокисление насыщенных соединений и увеличение молекулярного веса полимера, приводящие к увеличению сопротивления Пк. При этом рассеивающая способность улучшается, но толщина пленок падает и качество их ухудшается. Последнее, очевидно, имеет решающее значение в случае алкидно-эпоксидной смолы, так как в процессе испытания на стабильность в течение трех недель рассеивающая способность возрастает с 6,5 до 8,5 см, а толщина пленок падает с 22 до 10 мкм. Введение в смолу антиокислителя фенольного типа — ионола полностью стабилизирует систему и позволяет получать пленки толщиной 18—20 мкм в течение всего времени работы ванны.

* Для ИК спектроскопии образцы готовили в виде жидкой пленки, зажатой между пластинками из хлористого натрия или фтористого кальция (нейтрализованная смола), или в виде свободных отвержденных пленок толщиной около 15 мкм; прибор — двухлучевой инфракрасный спектрофотометр Н-800.

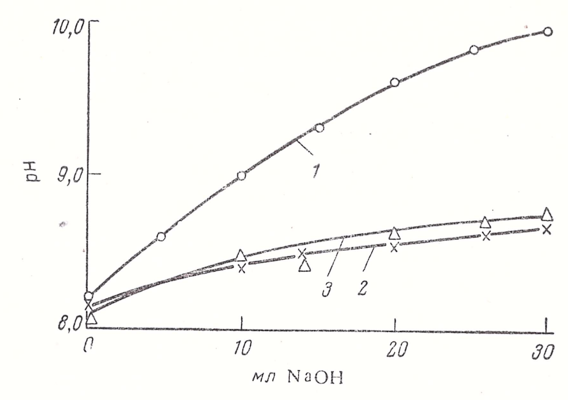


Рис. 2. Изменение буферной емкости 10%-ного раствора смолы в зависимости от типа нейтрализатора (*1, 2*—см. рис. 1, *3*—их смесь в соотношении 1 : 1).

При электроосаждении также необходимо поддерживать постоянную величину pH раствора. В этом случае решающее значение имеет буферная емкость раствора, определяемая (при одном и том же химическом составе смолы) типом нейтрализующего основания.

Из рис. 2 видно, что смесь нейтрализаторов имеет значительно большую буферную емкость — при добавлении 10 мл 0,1 н раствора КОН pH раствора меняется на 0,2 ед., тогда как pH раствора, нейтрализованного триэтиламином, изменяется на 1. Исходя из этого, алкидно-эпоксидную смолу марки ВПФДКЭ-53 и материалы на ее основе рекомендуется нейтрализовать смесью нейтрализатора триэтаноламин — триэтиламин в соотношении 1 : 1, причем нейтрализация по кислотному числу проводится триэтаноламином, а доведение pH до рабочего значения 8,2—8,5 — триэтиламином.

Таким образом, введение стабилизатора и подбор смеси нейтрализующих агентов позволили получить раствор смолы, который стабилен при хранении и выработке. При электроосаждении в оптимальном режиме смола образует Пк, обладающие хорошими защитными свойствами, и может быть использована в качестве связующего для получения грунтов и эмалей, наносимых электроосаждением.

Электрохимическое поведение железного электрода в растворе смолы при наложении анодного потенциала в тех областях, где происходит образование покрытия [10], оценивали методом снятия потенциостатической анодной кривой (рис. 3). Для сравнения приведены потенциостатические кривые на железном электроде, снятые в растворе буфера. Из рисунка видно, что в растворе алкидно-эпоксид-

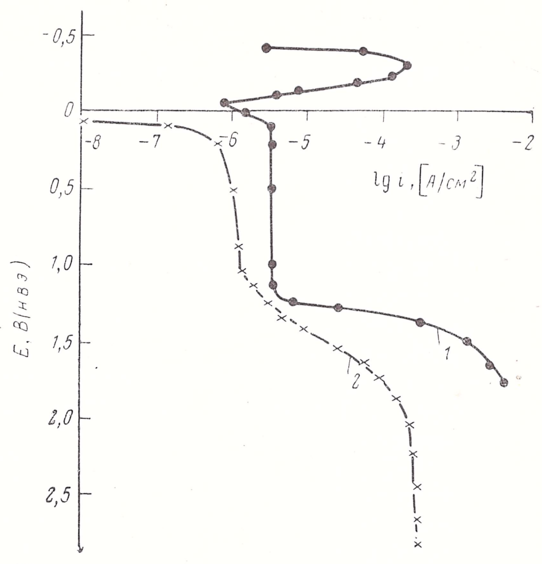


Рис. 3. Потенциометрические кривые для стального электрода, снятые в буферном растворе (*1*) и ВПФДКЭ-53 (*2*).

ной смолы стационарный потенциал металла сдвигается в положительную сторону на 400—450 мВ по сравнению с буферным раствором; область активного растворения металла полностью отсутствует, металл находится в пассивном состоянии вплоть до потенциала выделения кислорода и начала осаждения Пк (φ=1,5—1,7 В). Такое резкое влияние алкидно-эпоксидной смолы на стационарный потенциал металла и поведение железа в области анодных потенциалов может быть объяснено специфической адсорбцией анионов на поверхности, которые обусловливают пассивацию железа.

На основе смолы ВПФДКЭ-53 разработаны пассивирующая грунтовка ЭП-0117 и эмаль ЭП-2100 12 расцветок, наносимые электроосаждением на изделия из цветных металлов и стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levinson К. J. Paint Technol., 1972, v. 44, № 569, p. 39.
2. Blank W., Industrie — Lackier — Betrieb, 1972, Bd. 40, № 4.
3. Growford H. JOCCA, 1972, v. 55, № 7, p. 557.
4. Phillips G. Ind. Finishing, 1972, v. 47, № 6, p. 46.
5. Brushwell W. Am. Paint J., 1972, v. 56, № 57, p. 65.
6. McLean A. Paint Manuf., 1971, v. 41, № 7, p. 29.
7. Дурнова В. Г., Хромова Л. Ц., Волкова С. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 6, 25—26.
8. Broecker B. Farbe + Lack, 1970, Bd. 76, № 12, S. 1242.
9. Чуприна К. Диссертация. М., ФХИ им. Л. Я. Карпова 1972.
10. Савицкая Н. И., Ницберг Л. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 1, с. 1—5.

УДК 620.197.6:667.622

Механизм защитного действия смесей пигментов — фосфата хрома и тетраоксихромата цинка

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, С. А. ЗОЛОТОВА, Ф. И. РУБИНШТЕЙН, Л. М. МАМОНТОВА
(ИФХ АН СССР, ГИПИ ЛКП)

Фосфат хрома (средняя соль ортофосфорной кислоты $CrPO_4 \cdot 3H_2O$) в качестве пигмента известен давно, но в лакокрасочной промышленности его стали применять после того, как была установлена его пригодность для одноупаковочных поливинилбутиральных грунтов [1]. По мнению ряда авторов [2, 3], защитное действие фосфата хрома сводится к тому, что продукты его гидролиза, взаимодействуя с неорганическими ионами или с карбоксильными группами пленкообразующего, образуют защитные слои; однако фосфат хрома сам по себе не может обеспечить пассивирование металлической поверхности и поэтому его целесообразно применять в комбинации с хроматными пигментами.

Тетраоксихромат цинка [высокоосновной хромат $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$] обладает [4] слабыми пассивирующими свойствами вследствие недостаточной концентрации ионов CrO_4^{-} в водных вытяжках.

Нами исследовались защитные свойства и механизмы действия фосфата хрома в смеси с тетраоксихроматом цинка с целью разработки в дальнейшем оптимальных рецептур пассивирующих грунтов.

Вначале были изучены водные вытяжки этих пигментов. Вытяжки готовили на бидистилляте с pH 6,5—6,65. Так как насыпной объем фосфата хрома и тетраоксихромата цинка различен, водные вытяжки делали не обычным методом (в мерных колбах), а заливали пигменты одинаковым количеством воды, причем соотношение массы пигментов к массе воды составляло 1 : 10.

Результаты исследования водных вытяжек представлены на рис. 1, из которого видно, что замена части фосфата хрома на тетраоксихромат цинка приводит вначале к уменьшению pH; в дальнейшем по мере увеличения содержания тетраоксихромата цинка в смеси концентрация водородных ионов непрерывно падает — pH растет. Концентрация ионов хромата изменяется по более сложному закону: вначале (по мере замены части фосфата хрома на тетраоксихромат цинка) она растет, а потом, пройдя через максимум (при соотношении компонентов 70 : 30), начинает падать несмотря на большее количество тетраоксихромата цинка, из которого и вымывается ион CrO_4^{2-}. Из чистого тетраоксихромата цинка, как видно, в водную вытяжку переходит незначительное количество хромата. В соответствии с изменением ионного состава электролита изменяется и электропроводность растворов (см. рис. 1).

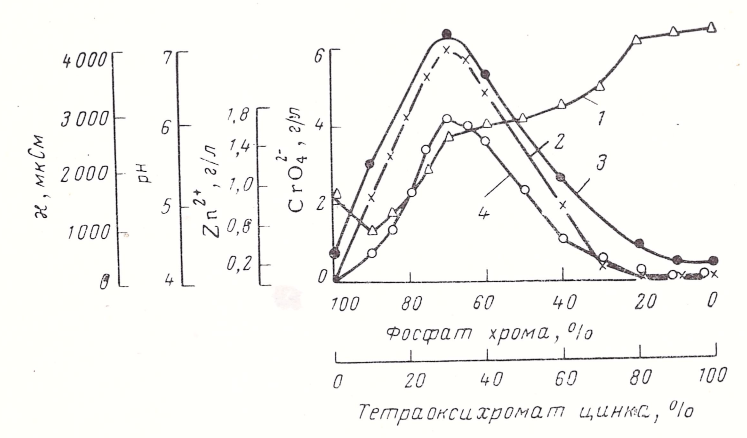


Рис. 1. Характеристики водных вытяжек пигментов:
1 — pH; *2, 3* — содержание CrO_4^{2-} и Zn^{2+} соответственно; *4* — электропроводность.

Таким образом, подтверждается эффект, обнаруженный в работах [5, с. 117; 6—9] и заключающийся в повышении растворимости хроматных ионов из трудорастворимого пигмента при добавлении к нему некоторого количества другого пигмента.

Это открывает широкие возможности для регулирования пассивирующих свойств пигментов.

Можно было думать, что в данном случае увеличение растворимости хроматных ионов из тетраоксихромата цинка обусловлено более кислым характером среды, который создает фосфат хрома. Для проверки этого предположения тетраоксихромат цинка растворяли в подкисленных растворах бидистиллята с pH даже несколько более кислым, чем создает фосфат хрома (pH 4,0). В один раствор добавлялась серная кислота, во второй — фосфорная, а в качестве третьего был взят буферный раствор фталевокислого кислого калия также с pH 4. В вытяжках определялось значение pH среды и содержание CrO_4^{2-}. Оказалось, что у первого раствора pH был 7,2, у второго 6,4, у третьего 6,85. Концентрация Cr_4^{2-} во всех трех вытяжках была одинаковой (≈0,05 г/л), т. е. соответствовала концентрации CrO_4^{2-} в водной вытяжке из чистого тетраоксихромата цинка, приготовленной на бидистилляте с pH 6,5. Таким образом, подкислением среды нельзя объяснить увеличение концентрации хроматных ионов. Несомненно, имеется взаимодействие фосфата хрома с тетраоксихроматом цинка, способствующее значительному увеличению растворимости последнего.

При выборе оптимальных соотношений пигментов в лакокрасочных системах следует иметь в виду, что слишком большая или слишком малая вымываемость CrO_4^{2-} из пигментов неблагоприятно сказывается на защитных свойствах лакокрасочных покрытий: незначительная концентрация CrO_4^{2-} в электролите может не обеспечить пассивации металла, а большая вымываемость — длительной защиты. Поэтому требовалось провести всестороннее исследование защитных и пассивирующих свойств

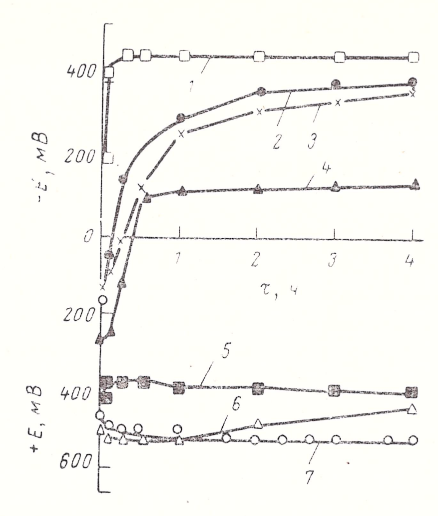


Рис. 2. Потенциал стали в водных вытяжках с разным соотношением пигментов (фосфат хрома : тетраоксихромат цинка): 1 — фосфат хрома; 2 — 20 : 80; 3 — тетраоксихромат цинка; 4 — 30 : 70; 5 — 40 : 60; 6 — 90 : 10; 7 — 70 : 30.

водных вытяжек, для того чтобы выбрать оптимальные соотношения пигментов.

О пассивирующих свойствах водных вытяжек из пигментов можно судить по их влиянию на коррозию, электродные потенциалы E и кинетику электрохимических реакций. Из рис. 2 видно, что в вытяжках из фосфата хрома E отрицателен (—400 мВ) и образец подвергается сильной коррозии. Как ни странно, в вытяжке из тетраоксихромата цинка E также отрицательный (около —300 мВ). Сильнее всего облагораживают потенциал стали водные вытяжки из смесей с содержанием фосфата хрома более 40% (E устанавливаются на уровне 400—500 мВ, что свойственно пассивному состоянию стали).

Закономерности в изменении E и коррозии находятся в хорошем согласии с теми значениями концентрации хроматных ионов, которые наблюдаются в водных вытяжках. Все это указывает на то, что основным пассивирующим агентом в пигментных смесях является хромат-ион. Концентрация фосфатных ионов в водных вытяжках меняется мало и даже при самой большой концентрации (0,445 г/л) они не в состоянии приостановить коррозию.

Исследование анодной реакции также подтвердило, что пассивирующие свойства сильно зависят от соотношения пигментов; в водной вытяжке из одного фосфата хрома стальной электрод слабо пассивируется. В вытяжке из чистого тетраоксихромата цинка пассивируемость стали примерно такая же, как и в 0,1 н. KNO_3 (который служил фоном в проводимых исследованиях), а в вытяжке из смеси тетраоксихромата цинка и фосфата хрома (30 : 70) сталь пассивируется очень сильно уже при незначительных плотностях тока (рис. 3).

Исследование емкости электрода C, которая позволяет оценить пассивирующие свойства электролитов, также указывает, что при воздействии водных вытяжек из смесей с оптимальным соотношением пигментов на поверхности металла возникают более совершенные защитные пленки. При малых частотах (рис. 4, *а*), характеризующих емкость

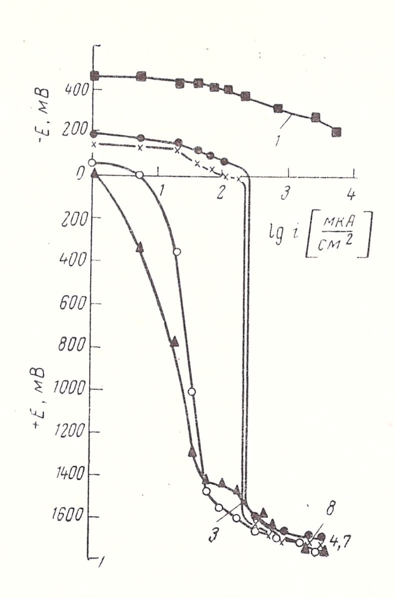
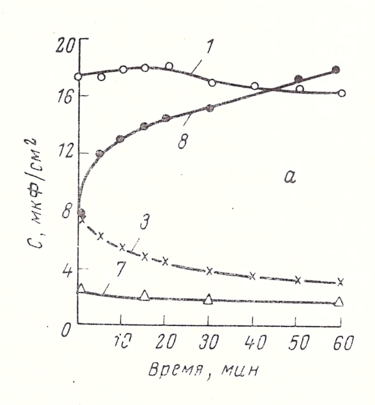


Рис. 3. Кривые анодной поляризации стали (гальваностатические): 1, 3, 4, 7 — см. рис. 2; 8 — 1 н KNO_3.

электрохимического процесса, вытяжки из фосфата хрома не изменяют заметно скорость электрохимических реакций (поэтому $C \approx 18$ мкФ/см², что характерно для активно растворяющегося электрода). При больших частотах (рис. 4, *б*), когда промеряется в основном емкость конденсатора, фосфаты способствуют уменьшению емкости (начальное значение 0,75 мкФ/см²), которая во времени продолжает падать.



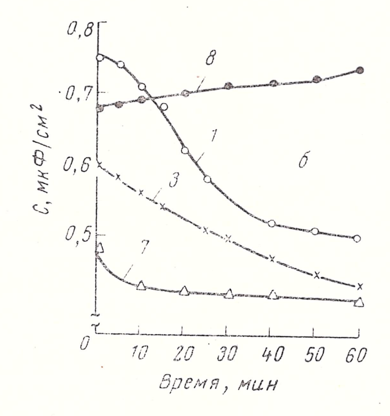


Рис. 4. Зависимость емкости во времени в водных вытяжках пигментов (*а* — частота 500 Гц, *б* — 20 000 Гц): 1, 3, 7, 8 — см. рис. 2.

Все это свидетельствует о том, что водные вытяжки фосфатов хрома образуют на поверхности стали пленки с изолирующими свойствами. Сами по себе они не способны защитить сталь от коррозии, но в присутствии ионов CrO_4^{2-} облегчают окисную пассивацию и способствуют образованию совершенных защитных слоев. Эти слои отличаются как изоляционными, так и пассивирующими свойствами, о чем свидетельствует низкая емкость при больших и малых частотах. Такие же выводы можно сделать и при исследовании частотной зависимости емкости и сопротивления электрода.

Из всего изложенного следует, что защитные свойства пленок, образующихся на стали в водных вытяжках из смесей пигментов, выше, чем из чистых пигментов. Этот положительный эффект связан с изменением концентрации пассивирующего агента, переходящего из одного пигмента под влиянием другого.

Обнаруженный эффект увеличения пассивируемости стали при применении смесей пигментов был использован при разработке рецептур антикоррозионных грунтов ГФ-0119 и ПФ-0142.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stahl P. Peintures, Pigments, Vernis, 1956, № 3, p. 757.
2. Ruf G. Werkstoffe u. Korrosion, 1969, № 10, S. 861.
3. Meyer G. Deut. Farben-Z., 1966, № 1, S. 8.
4. Розенфельд И. Л., Золотова С. А., Рубинштейн Ф. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 4, с. 37—40.
5. Брегман Дж. И. Ингибиторы коррозии. М., «Химия», 1966. 310 с.
6. Данюшевская Н. Е., Алексеева О. В., Середа Б. П., Фиргер С. М., Хенвен О. Ю., Савицкая Н. И. В кн.: Тезисы докладов всесоюзного научно-технического совещания по улучшению качества и расширению ассортимента неорганических пигментов и наполнителей для лакокрасочной промышленности. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1972, с. 51.
7. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жебровский В. В. Изв. АН СССР, 1958, № 6, с. 679.
8. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жебровский В. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1960, № 2, с. 6—16.
9. Рубинштейн Ф. И. Диссертация. ИФХ АН СССР, 1960.

УДК 667.612.8:620.199.4

Выбор способов и режимов сушки изделий, окрашенных эмалью ХВ-16

Г. Я. КИРИЛЛОВ, В. В. ЧЕБОТАРЕВСКИЙ

Режимы сушки лакокрасочных покрытий (Пк) могут быть однозначно заданы величиной температуры и продолжительностью процесса. Для определения указанных параметров существуют стандартные способы [1—8], специальные методики [9, 10, с. 67] и приборы [11, 12]. Все они основаны на измерении физических свойств высушенной пленки, т. е. одной фазы системы покрытие — подложка. Так, степень высыхания Пк оценивается по твердости лакокрасочной пленки или отсутствию липкости ее поверхности. При этом величина твердости, как правило, характеризует скорость полного высыхания лаков и красок, а снижение липкости — промежуточные стадии высыхания окрашенных деталей [13, с. 170—173].

Твердость пленки выбрана в качестве технологического показателя по той причине [14], что ее легко измерить; при прочих равных условиях ею определяются защитные свойства Пк. Однако известно [15—17], что одним из основных параметров, влияющих на защитные свойства Пк, является их адгезионная прочность. Чем больше адгезия пленки к подложке, тем лучше изделие предохраняется от действия разрушающих агентов, тем больше «облагораживание» электродного потенциала окрашенного металла [18—20]. Уровень надежности антикоррозионной защиты окрашенных изделий на 80% зависит от величины адгезионной прочности Пк [21]. Поэтому отдельные авторы [22] рекомендуют выбирать режимы сушки, исходя из максимальной величины этого показателя.

Нами изучено влияние режимов сушки Пк на величину молекулярной связи между поверхностями адгезива и субстрата, т. е. адгезионной прочности высушенной пленки. Следует указать, что измерение степени высыхания Пк стандартными способами ведется на стеклянных образцах, поэтому для металлических и неметаллических подложек данные должны быть откорректированы путем введения поправочных коэффициентов [23]. Это особенно важно при освоении прогрессивных способов сушки (в ИК и УФ лучах), когда режимы необходимо устанавливать с учетом физико-химических свойств подложки (теплопроводности, теплоемкости, коэффициента отражения и т. п.).

Нами использовались образцы, изготовленные из материала окрашиваемого изделия и одинаковой с ним толщины. Адгезионную прочность определяли методом нормального отрыва [17, 24, 25]. Если подложка имеет небольшую толщину или изготовлена из конструкционного стеклопластика, Пк к плоскости *А* разрывного образца приклеивали одновременно с приклеиванием обратной стороны подложки к нижней колодке, как показано на рис. 1. Такой прием позволяет использовать разрывные машины типа МР-05-1 и другие, отличающиеся высокой точностью. В качестве клея применяли [25] эпоксидную смолу ЭД-16 с добавлением специального отвердителя [26] марки АФ-2. Соосность склеиваемых узлов в собранном виде

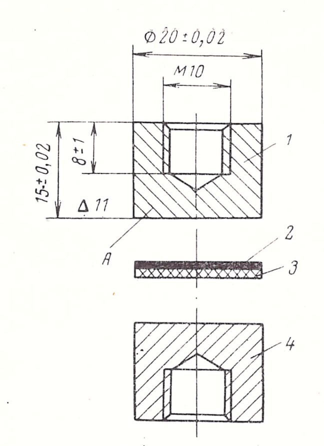


Рис. 1. Схема приклеивания тонкостенной подложки с покрытием для определения адгезионной прочности методом нормального отрыва:

1 — верхняя колодка; *2* — покрытие; *3* — подложка; *4* — нижняя колодка.

достигалась путем выдержки их под давлением 0,5 кгс/см² во фторопластовой оправке (рис. 2), вмещающей до 28 образцов на каждую точку замера.

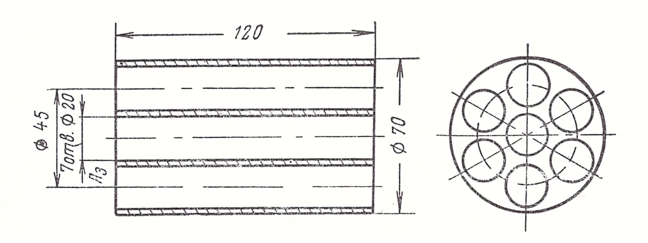


Рис. 2. Фторопластовая оправка.

На рис. 3 показан характер изменения адгезионной прочности Пк эмалью ХВ-16 серо-голубого цвета, нанесенных на подложку толщиной 0,3 мм из алюминиевого сплава Д16 при терморадиационной и естественной сушке. Как видно из рисунка, в начальный период естественной сушки наблюдается резкое увеличение адгезии, что связано с интенсивным испарением растворителя (см. таблицу). После 3 ч она практически остается постоянной. Аналогичная кинетика изменения адгезии Пк (из 20%-ного раствора желатина) от количества испаренного растворителя описана в работе [27].

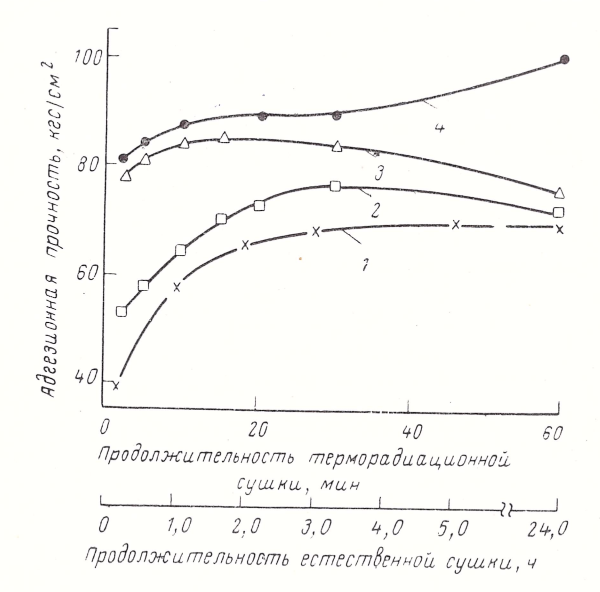


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности покрытия толщиной 18—20 мкм от продолжительности естественной (*1*) и терморадиационной (*2, 3, 4*) сушки при разных температурах (°С):

1 — 18; *2* — 60; *3* — 80; *4* — 100.

Продолжительность сушки	Содержание растворителей, % от массы			
	18 °С	60 °С	80 °С	100 °С
0	72,6	72,6	72,6	72,6
5 мин		4,25	1,82	1,41
10 мин	38,2	2,54	1,65	1,21
25 мин		1,63	1,17	1,02
60 мин	5,1	1,31	0,62	0,09
2 ч	2,6			
3 ч	2,2			
5 ч	1,98			
24 ч	0,97			

Характерно, что кривые адгезии Пк, высушенных терморадиационным способом располагаются тем выше, чем больше температура сушки. При этом максимум на кривой сдвигается в сторону сокращения продолжительности процесса, оставаясь примерно на одинаковом уровне по содержанию растворителей (см. таблицу). Наблюдаемое явление объясняется, по нашему мнению, повышением роли поверхностного термоокисления материала при нагреве. Это подтверждается изменением характера кр. *4* на рис. 3. Как известно, длительное нагревание перхлорвиниловых смол при 100 °С вызывает термическую деструкцию, продукты которой, взаимодействуя с материалом подложки, способствуют повышению величины адгезионной прочности. Однако в данном случае такое взаимодействие приводит к разрушению материала подложки, ибо при термической деструкции ПХВ смол выделяется хлористый водород. Поэтому оптимальными являются те режимы, при которых достигается максимум на кр. *2* и *3*, а именно: при 60 °С — 30 мин, при 80 °С — 15 мин. Дальнейшее постепенное снижение адгезии объясняется повышением внутренних напряжений в Пк. Увеличение времени сушки приводит к повышению твердости, способствующей росту внутренних напряжений:

Продолжительность сушки, мин	Твердость по МЭ-3	Продолжительность сушки, мин	Твердость по МЭ-3
при 60 °С		при 80 °С	
15	0,28	5	0,36
20	0,32	10	0,38
30	0,34	15	0,40
35	0,37	20	0,43
40	0,41	25	0,45

На основе проведенных исследований определены оптимальные режимы терморадиационной сушки акриловой грунтовки АК-069: 10 мин при 80 °С.

Сравнительные испытания образцов, высушенных терморадиационным способом по выбранным оптимальным режимам*, показали их удовлетворитель-

* Образцы из сплава Д16 были окрашены кистью 2 слоями грунтовки АК-069 и 2 слоями эмали ХВ-16. Сушка контрольных образцов — естественная по режимам, приведенным в соответствующих ТУ.

ные защитные свойства. Результаты испытаний приведены ниже:

	Естественная сушка	Терморадиационная сушка
Адгезия после 10 сут пребывания в воде (МРТУ 6-10-699—67), баллы	2	3
Влагопоглощаемость (ОСТ 10086—39 МИ—32), ч	0,0586	0,0380
Потеря массы после термоудара, г	0,0396	0,0388
Привес от влагопоглощения после термоудара, г	0,0142	0,0108
Коэффициент истираемости (по прибору ИЛКП), г/20 мкм .	10,9	14,0
Внешний вид после ускоренных атмосферных испытаний (ГОСТ 6992—68)	Без изменений	

Таким образом, на примере четырехслойной системы покрытий, состоящей из акриловой грунтовки и перхлорвиниловой эмали, показано благоприятное влияние терморадиационного способа сушки на их защитные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 10086—39, МИ — 17. Определение времени сушки лакокрасочных покрытий.
2. TGL 14301, 1962. Стандарт ГДР. Испытания лакокрасочных материалов. Определение степени высыхания нанесенного покрытия.
3. PN-53/C-81519, 1953. Стандарт ПНР. Определение времени высыхания лакокрасочных материалов.
4. STAS 2875—51, 1951. Стандарт СРР. Лаки и краски. Определение высыхания пленки.
5. CNS 673053—57. Стандарт ЧССР. Лаки и краски. Метод определения времени высыхания.
6. P-187, 1958. Стандарт Португалии. Краски и лаки. Время поверхностного высыхания и твердения.
7. ASTMD-1640—59. Стандарт США. Методы испытания времени сушки лакокрасочных покрытий.
8. SIS 184153, 1963. Стандарт Швеции. Определение времени сушки.
9. Павловский Л. Л. Авт. свид. 135295. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1961, № 2, с. 52.
10. Рабинович Г. Д., Слободкин Л. С. Терморадиационная и конвективная сушка лакокрасочных покрытий, Минск, «Наука и техника», 1966. 172 с.
11. Monk C. H. J. Oil Color Chem. Assoc. J., 1964, v. 47, № 1, p. 13.
12. Martin C. N. Chem, Ind., 1969, № 14, p. 454.
13. Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М. — Л., Госхимиздат, 1952. 480 с.
14. Павловский Л. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 5, с. 46—47.
15. Каргин В. А., Карякина М. И., Берестнева З. Я. ДАН СССР, 1958, т. 120, № 5, с. 1065—1067.
16. Карякина М. И. Диссертация, ИФХ АН СССР, 1957.
17. Зубов П. И., Санжаровский А. Т., Дыльков М. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 2, с. 48—55.
18. Айзенфельд Ц. Б., Буйлина Л. О., Скобелева И. Л., Красильщиков А. И. «Защита металлов», 1968, т. IV, № 2, с. 195—198.
19. Обносов В. В., Айзенфельд Ц. Б., Красильщиков А. И., Хархардин С. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 3, с. 30—31.
20. Хаттори О. «Киндзоку хемси гидзюцу», 1957, т. 8, № 5, с. 168.
21. Геращенко В. Е., Пахотнов А. В. «Технология и организация производства», 1968, № 5, с. 88—89.
22. Кулинский Г. А. «Технология и организация производства», 1972, № 1, с. 87—88.
23. Павловский Л. Л., Разенкова В. М., Ненарокова Н. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 2, с. 42—43.
24. Белый В. А., Егоренков Н. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 6, с. 49—51.
25. Пахотнов А. В., Геращенко В. Е. «Технология и организация производства», 1968, № 1, с. 61—63.
26. Мотовилин Г. В., Шальман Ю. И. Пласт. массы, 1971, № 3, с. 27—29.
27. Санжаровский А. Т., Зубов П. И., Дыльков М. С., Августов Ю. А. В кн.: Адгезия полимеров. М., изд-во АН СССР, 1963. 144 с.

УДК 678.643'42'5:667.6

Кинетика отверждения эпоксидной порошковой композиции П-ЭП-177 зеленой

В. В. БУКАТОВ, З. И. МЕРКИНД, Е. М. МОСОЛОВ, В. А. ШНАЙДЕР
(УралНИТИ, Челябинск)

Исследованию кинетики отверждения эпоксидных смол разными отвердителями посвящено большое число работ. При этом из-за трудоемкости прямых, «химических», способов определения степени отверждения и невозможности непосредственного контроля ее в процессе полимеризации используют различные косвенные методы, основанные на наблюдении изменения тех или иных физических свойств, зависящих от степени полимеризации. Одним из таких методов, который позволяет следить за процессом отверждения, является метод, основанный на измерении удельного электрического сопротивления эпоксидной композиции в процессе ее полимеризации [1, с. 332]. Согласно работе [2], зависимость степени отверждения x от удельного электросопротивления ρ_v имеет вид

$$x = \frac{\lg \rho_v - \lg \rho_0}{\lg \rho_\infty - \lg \rho_0} \qquad (1)$$

где ρ_0 и ρ_∞ — удельное сопротивление композиции в начальный момент времени ($\tau = 0$) и после полного отверждения ($\tau \longrightarrow \infty$).

В связи с перспективностью применения эпоксидных порошковых красок, в частности для антикоррозионной защиты наружной поверхности газопроводов, в излагаемой работе указанным методом

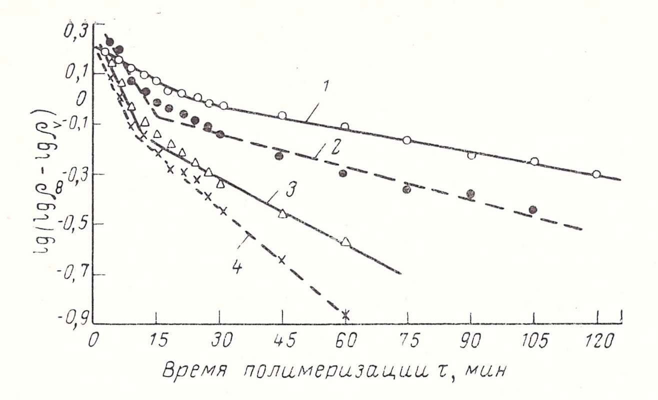


Рис. 1. Зависимость $\lg(\lg \rho_\infty - \lg \rho_v)$ от времени полимеризации τ при температуре полимеризации 170 °С (*1*), 180 (*2*), 190 (*3*) и 200 °С (*4*).

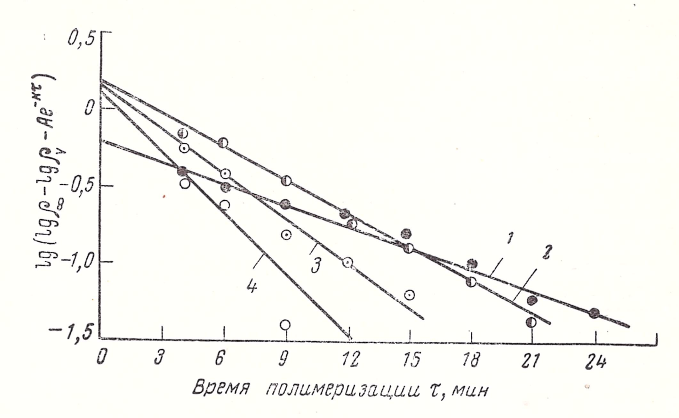


Рис. 2. Зависимость $\lg(\lg \rho_\infty - \lg \rho_v - Ae^{-k_1\tau})$ от времени полимеризации τ (*1—4* — см. рис. 1).

исследована кинетика отверждения при 170, 180, 190 и 200 °С порошковой эпоксидной композиции П-ЭП-177, разработанной ГИПИ ЛКП.

В предварительно нагретую до температуры измерения фторопластовую форму, собранную вместе с электродами, с избытком засыпался порошок исследуемой композиции и в открытой форме прогревался при той же температуре в течение 3 мин. Затем форма закрывалась и начинались измерения электросопротивления. В форме имелось специальное отверстие для удаления лишней расплавленной, но еще не заполимеризованной массы. Это позволяло максимально уменьшить пористость образцов. Измерительным прибором служил тераомметр Е6-7. При каждой температуре измерения проводились на 5 образцах в течение 8—10 ч до тех пор, пока сопротивление не становилось постоянным. Это установившееся значение принималось за ρ_∞. По результатам 5 замеров для каждой температуры строилась усредненная кривая. Все дальнейшие расчеты относятся к этим усредненным кривым.

Особенность исследования порошковых композиций заключается в том, что невозможно экспериментально получить значение ρ_0, а следовательно, нельзя непосредственно использовать формулу (1). Вместе с тем неоднократно отмечалось [2, 3], что с точки зрения формальной химической кинетики процесс отверждения эпоксидных смол является реакцией первого порядка. Это означает, что

$$x = 1 - e^{-k\tau} \qquad (2)$$

где k — константа скорости реакции.

Из формулы (2) следует, что

$$\lg \rho_\infty - \lg \rho_v = (\lg \rho_\infty - \lg \rho_0)\, e^{-k\tau} \qquad (3)$$

Если бы уравнение (3) было справедливо, экспериментальные точки в координатах $\lg(\lg \rho_\infty - \lg \rho_v) - \tau$ укладывались бы на прямые линии, по которым можно определить k и ρ_0. Однако на полученных прямых наблюдается излом (рис. 1). Это подтверждает мнение ряда авторов [4, 5] о том, что реакция полимеризации эпоксидных смол протекает в две стадии.

Таким образом, величина $\lg \rho_\infty - \lg \rho_v$ описывается суммой двух экспонент. Параметры этих экспонент определим следующим образом. По тангенсу угла наклона прямых на рис. 1 при больших τ вычислим k_1, а по величине ординат, отсекаемых этими прямыми, — предэкспоненциальные множители A. Затем строим график в координатах $\lg(\lg \rho_\infty - \lg \rho_v - Ae^{-k_1\tau}) - \tau$. По параметрам полученных прямых (рис. 2) находим k_2, а экстраполируя эти прямые к $\tau = 0$, — $\lg \rho_0$. Это дает возможность воспользоваться формулой (1) для определения степени полимеризации x.

В результате зависимость для x будет иметь вид

$$x = 1 - Ae^{-k_1\tau} - (1 - A)\, e^{-k_2\tau} \qquad (4)$$

Параметры этого выражения при различных температурах представлены в таблице. Как видно из рис. 3, полученные формулы хорошо описывают результаты эксперимента.

t, °С	k_1, 1/мин	k_2, 1/мин	A
170	0,0069	0,107	0,638
180	0,0101	0,162	0,403
190	0,0192	0,221	0,367
200	0,0324	0,320	0,426

Энергии активации E обеих стадий реакции определим по тангенсу угла наклона прямых, построенных в координатах $\lg k - 1/T$. Расчет дает следующие значения: для k_1 $E_1 = 22{,}6$ ккал/моль, а для k_2 $E_2 = 15{,}5$ ккал/моль. Этот результат хорошо со-

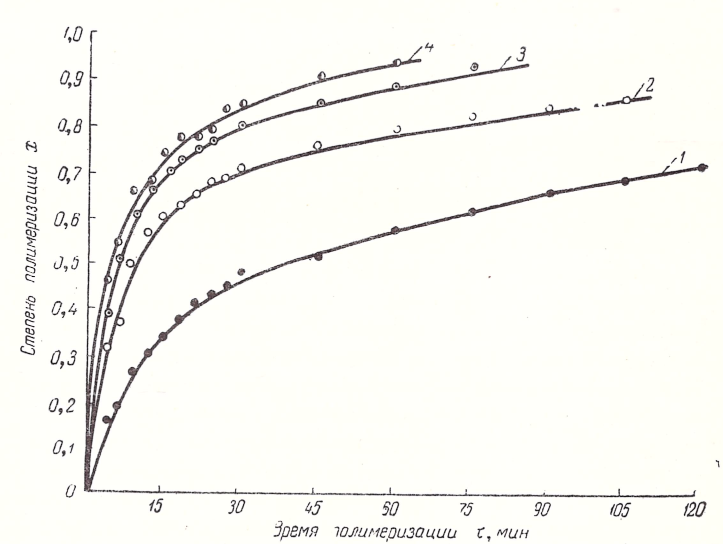


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации x от времени полимеризации τ (*1—4* — см. рис. 1).

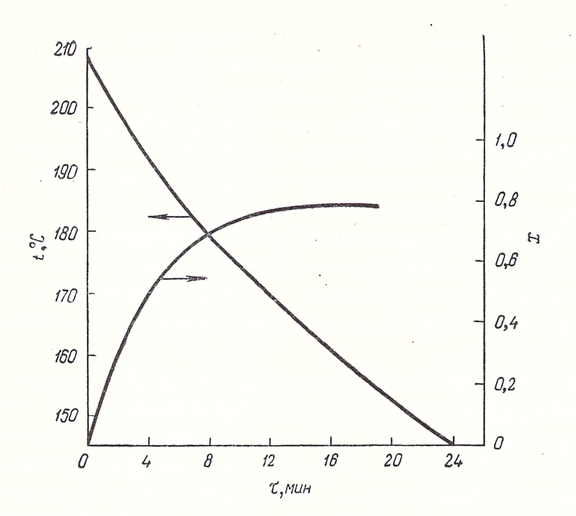


Рис. 4. Зависимость температуры трубы с покрытием и степени отверждения покрытия от времени.

гласуется с величиной $E=16$ ккал/моль, найденной в работе [6], для композиций, аналогичных исследованной нами.

Следует отметить, что, хотя обе стадии процесса описываются реакциями первого порядка, в целом процесс отверждения нельзя интерпретировать как реакцию первого порядка, идущую в две стадии. Действительно, если бы это была реакция первого порядка, то предэкспоненциальный множитель имел бы вид [7, с. 34]:

$$A = \frac{k_2}{k_2 - k_1} \quad (5)$$

Однако в действительности никакой связи между A и k_1, и k_2 не наблюдается. Таким образом, полученные результаты не дают возможности описать процесс отверждения П-ЭП-177 при любых, а не только исследованных температурах. Чтобы иметь эту возможность, необходимо найти зависимость коэффициента A от температуры. Ее с достаточно высокой точностью можно описать уравнением второго порядка таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений была минимальной:

$$A = 7,35\,(T - 458)^2 \cdot 10^{-4} - 6,72\,(T - 458) \cdot 10^{-2} + 0,367 \quad (6)$$

Отклонение экспериментальных значений величины A от рассчитанных по уравнению (6) не превышает 5%. Знание зависимостей k_1, k_2 и A от температуры позволяют описать процесс полимеризации П-ЭП-177 при любой температуре в интервале 170—200 °С как при изотермических, так и при неизотермических режимах отверждения.

Полученные результаты были использованы для определения степени отверждения покрытий на трубах диаметром 1220 мм. Защита труб осуществлялась на опытно-промышленной поточной линии непрерывного процесса подготовки поверхности, нагрева и изоляции труб большого диаметра. Отверждение покрытия после его нанесения проводилось в неизотермических условиях при охлаждении трубы. На рис. 4 показана типичная кривая охлаждения трубы с покрытием, а также зависимость степени отверждения от времени, рассчитанная по приведенным выше формулам (температурный режим отверждения соответствовал кривой охлаждения, показанной на рис. 4). При этом максимальное значение x составило 0,78. После охлаждения степень отверждения покрытия контролировалась прямым методом — экстрагированием ацетоном, в результате чего получено значение $x=0{,}75$. Таким образом, совпадение результатов обоих методов хорошее.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Электрические свойства полимеров». Под ред. Б. И. Сажина. Л., «Химия», 1970. 376 с.
2. Каган Т. Г. и др. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, № 1, с. 62—65.
3. Болотина К. С. «Труды Московского энергетического института», 1971, вып. 94, с. 37—41.
4. Гуль В. Е., Майзель Н. С. Пласт. массы, 1965, № 5, с. 49—54.
5. Киль Т. А. и др. Пласт. массы, 1972, № 3, с. 15—17.
6. Кулагин Ю. М. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 2, с. 34—36.
7. «Курс физической химии». Под ред. Я. И. Герасимова. т. II. М., «Химия», 1966. 656 с.

УДК (678.742.2:678-944):667.6:539.612

Адгезия покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена при эксплуатации в растворах серной кислоты

М. Ю. МАТЮШИНА, Б. А. РЕКА, И. Я. КЛИНОВ

Материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) хорошо противостоят воздействию различных агрессивных сред и применяются для защиты химического оборудования от коррозии. Однако рядом исследователей отмечается [1, 2] их плохая адгезия (A). Поэтому представляло интерес исследовать ее изменение при воздействии такой широко распространенной в химической промышленности агрессивной среды, как серная кислота.

В работе изучалась A покрытий на основе ХСПЭ, отвержденного ароматическими диаминами.

Покрытия наносились из двухкомпонентных составов: 15%-ного раствора ХСПЭ в толуоле и раствора отвердителя. В качестве отвердителя в одном случае брали 40%-ный раствор аддукта фенилглицидилового эфира и метафенилендиамина в метилэтилкетоне (ФГМ), в другом — 10%-ный раствор парафенилендиамина в циклогексаноне (ПФД). Вводилось 20 вес. ч. сухого остатка отвердителя на 100 вес. ч. сухого остатка ХСПЭ. Покрытия формировались в течение 7 сут при 20 °С. Подложкой была стальная отожженная фольга из стали марки

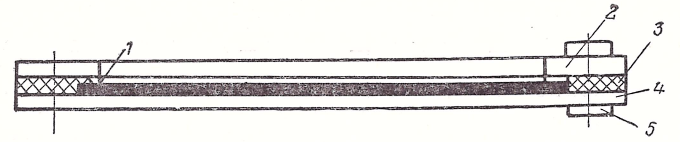


Рис. 1. Приспособление для испытаний образцов в агрессивной среде:

1 — образец; *2* — рама; *3* — прокладка; *4* — пластина, *5* — болт.

08 кп толщиной 30 мкм, предварительно обезжиренная уайт-спиритом. Чтобы исключить контакт подложки со средой, образцы зажимались в приспособление из стали 0Х23Н28М3Д3Т на прокладках из резины на основе фторкаучука (рис. 1).

Подготовленные таким образом образцы погружались в предварительно нагретый до температуры опыта (60 °С) эксикатор со средой и помещались в воздушный термостат. Определение *А* проводили методом отслаивания фольги от подложки под углом 180° на разрывной машине типа Schopper со скоростью 70 мм/мин. Интервал между экспозицией образца в среде и испытанием на машине не превышал 4 мин. Количество параллельных образцов — 15.

Одновременно индикатором определяли время проникновения воды из растворов кислоты к подложке методом, описанным в работе [3]. Образцами служили свободные пленки. Количество параллельных образцов — 15. Продолжительность диффузии кислоты через покрытия определяли радиометрическим методом, описанным в работе [4]. Количество параллельных образцов — 5.

На рис. 2 приведены кривые кинетики спада *А* покрытий под воздействием серной кислоты различной концентрации. Для обоих материалов снижение *А* наиболее значительно в разбавленных растворах. В 5%-ной H_2SO_4 наблюдается начальный короткий период резкого падения *А*, после которого она уменьшается незначительно. Этот период по порядку величин соответствует времени проникновения воды к подложке. Так, для ХСПЭ+ФГМ время проникновения воды из растворов 5 и 30%-ной H_2SO_4 составляет соответственно 18 и 40 мин, а для ХСПЭ+ПФД — 12 и 16 мин. Очевидно, длительность начального периода спада *А* определяется диффузией воды через покрытие и адсорбцией ее на границе раздела с подложкой. Для ХСПЭ+ПФД различие между исходной *А* и ее уровнем, достигаемым после диффузии воды, выражено более резко. Вероятно, наличие в материале непрореагировавшего ПФД, хорошо растворимого в воде, приводит (благодаря явлению осмотического переноса) к увеличению скорости и величины потока воды через пленку [5, с. 27—31].

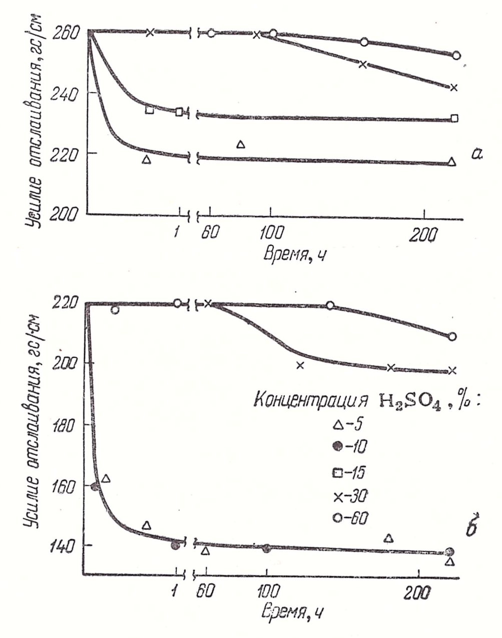


Рис. 2. Изменение адгезии покрытий в зависимости от выдержки в H_2SO_4 при 60 °С (*а* — ХСПЭ + ФГМ, *б* — ХСПЭ + + ПФД).

Характер снижения *А* с увеличением концентрации кислоты изменяется. Период резкого спада, характерный для 5%-ной H_2SO_4, становится менее выраженным и при концентрации 30% исчезает (см. рис. 2).

Так как при диффузии 30%-ной H_2SO_4 вначале индикатором фиксируется появление воды, можно утверждать, что из всех растворов с концентрациями до 30% через исследуемые покрытия вначале движется фронт воды, т. е. снижение *А* в начале опыта определяется скоростью и величиной потока воды через покрытие. В 30%-ной H_2SO_4 за время диффузии воды *А* для покрытия ХСПЭ+ФГМ практически не изменяется, для ХСПЭ+ПФД меняется незначительно. Все описанные явления аналогичны снижению *А* в атмосфере различной влажности, показанному в работах [3, 6], и, видимо, объясняются величиной потока воды через пленку. Поток воды из раствора 30%-ной H_2SO_4 через покрытие ХСПЭ+ФГМ настолько мал, что не может ослабить взаимодействия на границе покрытие — подложка, т. е. эту концентрацию в данном случае можно считать критической: ниже этой концентрации *А* покрытия ХСПЭ+ФГМ в начальном периоде определяется диффузией воды, выше — не зависит от нее.

Поскольку исследуемые покрытия гидрофильны, из растворов нелетучих электролитов через них может диффундировать и вода, и кислота. Время диффузии кислоты из растворов 5, 30 и 60%-ной H_2SO_4 для ХСПЭ+ФГМ составило соответственно 181, 69 и 13 ч.

Следует отметить, что диффузия кислоты из раствора 5%-ной H_2SO_4 практически не изменяет характера снижения *А*: полная потеря *А* происходит в результате образования рыхлых продуктов коррозии, а ее время совпадает с временем потери *А* в воде. В 30%-ной H_2SO_4 продукты коррозии появляются лишь через 5—6 ч после проникновения кислоты к подложке, *А* начинает снижаться через 20 ч (см. рис. 2). В 60%-ной H_2SO_4, несмотря на появление кислоты на подложке, последняя некоторое время не корродирует и *А* начинает снижаться только после 100 ч экспозиции (причем в меньшей степени, чем в 30%-ной H_2SO_4).

Таким образом, в тех растворах серной кислоты, из которых через покрытия вначале движется фронт воды, *А* снижается наиболее резко.

Следует заметить, что механизмы потери *А* в воде и серной кислоте различны. В воде наблюдается резкое снижение *А* сразу же после ее проникновения к подложке, т. е. когда коррозия стали еще не началась. В кислоте *А* падает за счет коррозии подложки, и с повышением концентрации кислоты этот эффект снижается. Как указывается в работе [7], снижение *А* полимеров в воде может происходить за счет расклинивающего действия последней на адгезионную связь. Серная кислота, очевидно,

таким действием не обладает, и A теряется только за счет образования продуктов коррозии под пленкой. Однако в обоих случаях полная потеря A происходит в результате накопления под пленкой рыхлых продуктов коррозии. Прочность последних и величина A их с покрытием и подложкой будет определять A в процессе воздействия агрессивной среды. И хотя в зависимости от концентрации серной кислоты под пленкой могут протекать качественно различные коррозионные процессы, в результате чего образуются продукты разного химического состава [8, с. 39—47, 202], все эти продукты обладают недостаточной прочностью и время полной потери A будет зависеть от скорости коррозионного процесса под пленкой.

Из полученных экспериментальных данных следует, что с точки зрения потери A наиболее опасной областью концентраций серной кислоты являются растворы, из которых через покрытия к подложке вначале проникает фронт воды.

В растворах серной кислоты, имеющей концентрацию до 30%, A можно увеличить, вводя в материалы модифицирующие добавки, снижающие проницаемость покрытий для воды и кислоты, или различные добавки, которые обеспечивают адгезионную связь покрытия с подложкой, устойчивую к воздействию воды. Третий путь — модификация поверхности подложки.

В концентрированных растворах серной кислоты возможен только один путь снижения потерь A — модификация материала покрытия различными добавками, уменьшающими его проницаемость для кислоты.

Опытная проверка полученных результатов проводится в сернокислотном цехе Воскресенского химического комбината, где на отдельных стадиях технологического процесса используется серная кислота различной концентрации при 60—70 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лозовик Г. Я., Раевский В. Г., Хархардин С. И., Клинов И. Я. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 3, с. 40—41.
2. Smook M. A. Kautshuk u. Gummi, 1955, Bd. 8, № 11, S. 314—317.
3. Река Б. А., Дьяченко О. Р. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 3, с. 44—46.
4. Река Б. А., Дьяченко О. Р. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 50—52.
5. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. Изд. 2-е. М., «Химия», 1972. 229 с.
6. Пятыхин Л. И., Карякина М. И., Куварзин И. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 1, с. 54—57.
7. Вирлич Э. Э., Кротова Н. А. Коллоид. ж., 1968, т. 30, № 2, с. 204—207.
8. Клинов И. Р. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. Изд. 4-е, М., «Машиностроение», 1967. 468 с.

УДК (047)621.7.02

Подготовка промышленных изделий под окраску

(Обзор отечественной литературы)

Г. С. ТИХОНОВА, Т. И. КАНТЕРОВА, Г. Н. САТИНА

(НПО «Лакокраспокрытие»)

Механическая очистка поверхности. Проведенные исследования позволили выявить [1] взаимосвязь режимов механической очистки с изменением свойств поверхностного слоя металла. Было установлено следующее: механическую очистку стальной поверхности под защитные покрытия (Пк) необходимо вести в режиме резания для уменьшения наклепа, ухудшающего адгезию; при очистке щетками рационально создавать силы прижима, обеспечивающие процесс микрорезания, в пределах от Рур (сила прижима рациональная) до Рук (сила прижима критическая). Эти силы для щеток, использованных в эксперименте, составляют 0,1—0,26 кгс (щетки из проволок с эластичной заделкой в основании) и 0,22—0,29 кгс (из проволок с жесткой заделкой); скорость относительного перемещения проволок и обрабатываемой поверхности практически не влияет на начало микрорезания, а рост этой скорости уменьшает диапазон работы проволок в режиме резания.

Показано [2], что для качественной очистки металла под Пк необходимо применять проволочные вращающиеся цилиндрические щетки с повышенной плотностью ворса рабочей поверхности (не менее 120 шт/см² при диаметре проволоки 0,4—0,6 мм); обработку следует проводить при усилиях прижима щетки в пределах Рур — 8—12 кгс/см², обеспечивающих минимальные энергозатраты при микрорезании и оптимальную шероховатость (8—15 мкм); окружная скорость должна быть порядка 2,0—4,0 м/с, так как при этой скорости шероховатость остается в оптимальных границах, а микротвердость уменьшается.

Во ВПТИлитпроме [3] исследовалась связь защитных свойств лакокрасочных покрытий с характеристиками микропрофиля. Установлено, что отливки из серого чугуна должны грунтоваться в течение суток после их очистки дробью. При уменьшении микропрофиля поверхности отливок из серого чугуна защитные свойства Пк повышаются. При шероховатости поверхности отливок из серого чугуна с R_z в пределах 30—140 мкм стойкость Пк в значительной мере зависит от микронеровностей, неудаленных неметаллических включений, раковин и других нарушений сплошности металла. Лучшие результаты обеспечиваются при обработке поверхности отливок колотой, а не литой дробью; наиболее перспективна дробь № 08—2 (ГОСТ 11964—66).

Для механизации очистки днища судов создана и прошла длительную опытную эксплуатацию и доводку днищевая дробеметная установка ДДУ-2 [4]. Она представляет собой самоходную тележку, на которой установлен дробеметный аппарат. Замкнутый цикл движения дроби осуществляется в камере очистки с уплотнительным устройством. Для отсоса и сброса продуктов очистки на установке имеются два промышленных пылесоса типа ЗПЛ-900. Управление — со специального пульта или дистанционное. Производительность очистки в зависимости от вида ржавчины 45—120 м²/ч, при наиболее распространенном виде — 80—90 м²/ч. Качество очистки хоро-

шее. В настоящее время проходит испытания головная установка для очистки борта (БДУ-1). Принцип ее работы, производительность и качество очистки те же, что и у ДДУ-2.

Разработана [5] механизированная установка для очистки внутренней поверхности цельносварных цилиндрических сосудов диаметром 2—4 м и длиной до 10 м с центральным люком диаметром не менее 1,2 м. Очищаемый сосуд устанавливают люком вниз на подставку, затем внутрь его вводится штанга, на которой размещены дробеметные головки производительностью по 10 м²/ч. При обработке сосуд на подставке поворачивается вокруг штанги. Отработанная дробь поступает на сепарацию и вновь используется для очистки.

В Курском трамвайно-троллейбусном управлении внедрена дробеструйная установка [6] нагнетательного типа для очистки пружинных вставок, дисков колесных пар и других деталей вагонов, размещенных на поворотном столе. Дробь из бункера через запорный клапан поступает в нагнетательную камеру, откуда попадает в тройник, подхватывается потоком воздуха и по шлангу направляется в дробеструйную камеру. Внедрение описанной установки позволило повысить стойкость очищенных спиральных пружин в 20—30 раз, шестерен и рессор в 5—6 раз; годовой экономический эффект составил около 3 тыс. руб.

Приведена [7] прогрессивная технология отделки деталей в специально сконструированной вибрационной установке барабанного типа с универсальным двигателем УЛ-062 с регулируемым источником питания постоянного тока. Электродвигатель позволяет плавно менять частоту колебаний в пределах 15—80 Гц. Скорость вращения рабочей камеры барабана 40 об/мин. Абразивом служат фарфоровые шары диаметром 6 мм и фарфоровая крошка с размером фракций 1,6—2,0 мм в соотношении 2 : 1. В качестве рабочей жидкости используется мыльно-содовый раствор с содержанием 72%-ного мыла 5 г/л, соды — 5 г/л. Обработанные в течение 2—4 ч детали выгружают в поддон и промывают в УЗ-ванне с раствором олеино-калиевого мыла концентрацией 20 г/л при 80—90 °С, затем в ванне с горячей дистиллированной водой при 80—85 °С и высушивают в термошкафу при 105—115 °С. Данный метод обработки может применяться при подготовке деталей под декоративные Пк. Экономический эффект от внедрения четырех установок составляет 33 тыс. руб. в год.

Изучался плазменный метод очистки поверхности деталей [8]. Образцы, обработанные плазменной струей, имеют светлую поверхность с характерным блеском металла. Плазмообразующий газ азот нейтрален к нагреваемому металлу, не вызывает дополнительных загрязнений поверхностей и не загазовывает помещения. При очистке может быть применена стандартная плазменная аппаратура. Для повышения производительности установки и удобства работы целесообразно вместо плазменной горелки с цилиндрическим каналом использовать горелку с анодом в виде щели. Производительность автоматизированной плазменной установки для обработки изделий цилиндрической формы диаметром ⩾0,3 м достигает 25—30 м²/ч.

Обезжиривание и травление. Для очистки трихлорэтиленом деталей и узлов электронной техники создан комплект оборудования [9], в состав которого входят установки:

1. УР-2 для регенерации трихлорэтилена.
2. ОД, выполняющая последовательно операции обезжиривания в горячем проточном трихлорэтилене в 4 ваннах, из которых 2 оборудованы ультразвуковыми излучателями; стряхивания трихлорэтилена с деталей; сушки в перегретых парах трихлорэтилена с одновременным улавливанием паров; охлаждения деталей с одновременным улавливанием паров трихлорэтилена.
3. ОКП для очистки деталей в мелкосерийном и лабораторном производстве. Технологическая схема схожа с установкой ОД.
4. ОС для очистки мелких деталей. Технологическая схема та же, что в ОД и ОКП.
5. ТД, выполняющая последовательно загрузку деталей во фторопластовую подвеску, травление, две промывки и выгрузку.
6. ПД для промывки и сушки деталей.

Установки ОКП, ТД, ПД могут работать как в едином комплексе, так и отдельно или в любой комбинации друг с другом. Экономический эффект от внедрения комплекса составит в среднем 40—70 тыс. руб./год.

Создан эмульсионный состав [10] для обезжиривания металлических поверхностей, в котором в качестве органического растворителя применен трихлорэтилен. Для улучшения моющей способности в эмульсии использовались технический продукт ДС-РАС натриевый и оксиэтилированный нонилфенол ОП-10. С увеличением содержания трихлорэтилена в эмульсии маслоемкость ее увеличивается.

Разработан [11] метод очистки стальных изделий в среде паров хлористого аммония с органической добавкой, повышающей степень очистки (10—25 мл бензина на каждые 100 г хлористого аммония); процесс ведут при 300—350 °С.

Запатентован [12] способ обезжиривания деталей в среде трифтортрихлорэтана с наложением ультразвуковых колебаний. Для уменьшения испарения растворителя обработку проводят в трифтортрихлорэтане, находящемся под слоем воды.

В Брянском технологическом институте разработана и на Ростовском заводе «Электробытприбор» применена рецептура моющего состава для обезжиривания поверхностей металлов [13]. В него входят (г/л): углекислый натрий — 10, кремнекислый натрий — 5, фосфорнокислый трехзамещенный натрий — 5, едкий натр — 20, лигнин — 20—40. Время очистки поверхности металла от масла зависит от температуры и концентрации раствора. Введение лигнина снижает величину поверхностного натяжения до 30—35 дин/см и значительно повышает обезжиривающую способность электролита.

На одном из машиностроительных заводов нашел применение [14] раствор для совместного обезжиривания и пассивирования стальных деталей при подготовке их к окраске. Раствор содержит 5—8 г/л тринатрийфосфата, 0,5—1 г/л хромового ангидрида и 0,1—0,3 г/л поверхностно-активного вещества ОП-10. Температура раствора 60—70 °С, время выдержки 5—10 мин. Раствор хорошо обезжиривает поверхность и образует пассивную пленку, надежно защищающую металл от коррозии в течение 24 ч.

В НПО «Лакокраспокрытие» [15] исследовано (с применением метода математического планирования эксперимента) влияние пассивирования стали раствором нитрита натрия после щелочного обезжиривания на стойкость Пк эмалью № 690 по грунтовке № 138. Установлено, что скорость разрушения пленки увеличивается при отсутствии промывки после пассивирования и при недостаточной промывке после щелочного обезжиривания. Положительного влияния пассивирования металла на защитные свойства Пк не обнаружено, поэтому, если грунтование производится сразу после подготовки поверхности, операция пассивирования может быть исключена.

На одном из предприятий внедрены [16] техпроцессы скоростного одновременного химического и электрохимического обезжиривания и травления деталей из черных металлов. Ниже приводится их характеристика:

	Химическая обработка	Электрохимическая (анодная) обработка
Содержание, г/л		
серной кислоты	170	150
хлористого натрия	80—100	60—80
эмульгатора ОП-7*	16—18	16—18
уротропина	4	4
иодистого калия	0,4—0,5	—
Температура, °С	75—78	75—78
Продолжительность обработки, мин	3—10	2—10
Анодная плотность тока, А/дм²	—	3—6
Напряжение, В	—	6—12

* По мнению специалистов НПО «Лакокраспокрытие», применение в растворах для травления мягких биологически разложимых поверхностно-активных веществ—синтанолов более эффективно, чем жесткого соединения ОП-7, кроме того, концентрация ОП-7 не должна превышать 5 г/л.

Описанный процесс очистки изделий включает монтаж деталей на подвески; промывку в течение 1—2 мин в 1,5%-ном растворе едкого натра; одновременное химическое обезжиривание и травление; промывку в горячей и холодной воде. Для деталей с окалиной и ржавчиной вместо промывки горячей водой применяется химическое щелочное обезжиривание в обычном электролите при 80—90 °С в течение 5 мин.

На сталепроволочно-канатном заводе были проведены испытания ингибитора катапина при травлении высоколегированных сталей [17]. Применение катапина значительно снижает расход кислоты и металла. Так, при травлении стали Х15Н60 расход кислоты уменьшился на 11 кг/т; Х20Н80 на 6, 7; Х18Н10Т на 2 кг/т по сравнению с травлением без ингибитора. Соответственно экономия металла составила 4,3; 2,5 и 1 кг/т, а длительность травления сократилась на 30, 17 и

60%. Поверхность металла после травления с катапином чистая, светлая. Механические характеристики металла незначительно отличаются от травленного без ингибитора. Загазованность травильного отделения (по HCl) снижается в 3,2 раза.

Днепропетровским металлургическим институтом установлено [18], что катапин позволяет значительно ослабить склонность к общей коррозии, полностью устраняет склонность к межкристаллитной коррозии стали Х15Н60 и существенно увеличивает время до наступления точечной коррозии.

Весовым методом изучена [19] ингибирующая эффективность некоторых новых синтезированных продуктов конденсации аминов с альдегидами при кислотном травлении стали марки Ст. 10 в соляной и серной кислотах. Выявлено, что добавки замедляют растворение стали (в большей степени в соляной кислоте), причем с повышением концентрации и температуры кислот защитное действие их возрастает. Самыми эффективными ингибиторами в соляной кислоте являются продукты конденсации *p*-толуидина или *p*-анидизина с формальдегидом.

Фосфатирование. Исследования показали [20], что при внесении в фосфатный раствор моющих средств и свободной фосфорной кислоты можно совместить операции обезжиривания, травления и фосфатирования в одном растворе. При получении фосфатного Пк под окраску в ваннах с ручным переносом деталей могут использоваться растворы ОТФ, МАЖЕФ-1, МАЖЕФ-2, ОТФ-46, МАЖЕФ-ХУ; в автоматах фосфатирования, когда время транспортировки деталей после выгрузки из фосфатной ванны превышает 20—30 с, рекомендуется применять растворы МАЖЕФ-ХУ или ОТФ-46. Обработка стали указанными растворами при 45—50 °С в течение 12—15 мин обеспечивает хорошее обезжиривание, травление и фосфатирование; шламообразование очень незначительно. Получаемое Пк мелкокристаллическое, с удовлетворительной эластичностью, выдерживает коррозионные испытания в 3%-ном растворе поваренной соли до 24 ч.

Создан [21] раствор для фосфатирования металлической поверхности, который содержит (г/л):

Окись цинка	10—25	Моющее средство	1—8
Фосфорная кислота	80—155	Нитрит натрия	0,3—3
Тринатрийфосфат	20—100	Нитрат натрия	0,5—40
Нитрат цинка	20—200	Стальная стружка	0,1—10
Перманганат калия	0,05—1,5		

Последние три компонента вводятся при фосфатировании поверхности, покрытой окалиной (образуется двухслойное окалинофосфатное Пк). В той же работе отмечается, что промышленные растворы фосфатирования имеют существенные недостатки — ухудшение стабильности при повышенных температурах, повышение шламообразования, укрупнение кристаллической структуры осадка по мере выработки и пр. Стабильность некоторых фосфатных растворов и защитная способность Пк из них могут быть улучшены введением солей никеля и кобальта, а также винной, лимонной, янтарной и других органических кислот.

Изучено влияние [22] танина на качество фосфатных пленок. Исследовались физико-механические и защитные свойства фосфатирующей грунтовки ВЛ-08 с добавкой танина. Последний способствует уменьшению размера структурных единиц в Пк и более плотной упаковке глобул, причем увеличение добавки до 10% приводит к усилению эффекта. Коррозионные испытания на образцах Ст.3 также подтвердили этот результат. Сходство спектров чистого ВЛ-08 и с добавкой 10% танина согласуется со сходством физико-механических свойств (твердости, адгезии) пленки грунта с танином и без него. Присутствие танина повышает жизнеспособность фосфатирующего грунта в 3 раза.

Исследована [23] причина недостаточной коррозионной стойкости фосфатных Пк, полученных из горячих растворов. В условиях серийного и массового производства резко возрастает свободная кислотность и уменьшается кислотный показатель раствора, что приводит к образованию пористой малоустойчивой фосфатной пленки. Для устранения основного недостатка — понижения кислотного показателя рекомендуется: не допускать «работы» растворов без загрузки их деталями; при приготовлении не кипятить рабочие растворы; снизить рабочую температуру до 15—55 °С; увеличить концентрацию препарата и окислителя в растворе; проводить фосфатирование сначала в горячем растворе при 90—100 °С (для создания хорошей адгезии к поверхности), затем в более холодном — при 30—60 °С (для заполнения пор и дополнительной кристаллизации первого слоя). Разработан двухступенчатый способ получения черного фосфатного Пк с повышенной коррозионной стойкостью, для которого предлагается три следующие раствора (г/л):

	ЧФА	ЧФБ	ЦФОКА
Стальная стружка марки 50	4	8	—
Окись цинка	8	16	20
о-Фосфорная кислота	43	80	125
Нитрат цинка	—	—	250

Рабочая температура первой стадии для всех растворов до 100 °С, второй — комнатная.

Рекомендуется [24] следующий состав для фосфатирования стальных поверхностей, а также цинковых и кадмиевых покрытий (г/л): монофосфат цинка — 20—30; нитрат магния (бария, кальция, стронция) — 30—40; нитрат марганца (никеля, кобальта, кадмия) — 5—15; хелатон-3 — 3—5; оксалат аммония — 0,1—0,3; силикат калия — 0,1—0,3. Температура 85—95 °С, pH 2,0—2,5, время осаждения Пк 5—20 мин. Компоненты растворяют в отдельных порциях воды, растворы смешивают в последовательности приведенного состава. Состав пригоден к работе сразу после приготовления, стабилен до 100 °С и корректируется концентрированными растворами солей. Скорость образования фосфатной пленки в нем выше в 2—2,5 раза, чем в растворах без хелатона-3, а коррозионная стойкость — в 10 раз по пробе Г. В. Акимова и в 100 раз при испытании в солевом растворе. Дальнейшее увеличение защитной способности Пк может быть достигнуто их пропиткой, например, смесью смазки НГ-204 (90%), гидрофобной жидкости ГКД-94 (5%) и парафина (5%) при 90—95 °С. Разработан способ повышения защитной способности пористых Пк, в том числе фосфатных, получаемых из описанного раствора. Для этого используют содержащие ингибиторы жидкие консервационные смазки К-17 (К-17Н) и их водные эмульсии. Фосфатные Пк после сушки в течение 30—60 мин при 105—110 °С наполняют методом погружения в нагретую до 80—95 °С смазку К-17 или 5—30%-ную эмульсию смазки К-17Н на 20—30 мин.

На Норильском горно-металлургическом комбинате [25] нашел применение раствор для холодного фосфатирования стальных изделий, состоящий из (г/л): 115—125 *о*-фосфорной кислоты; 50—70 окиси цинка; 0,1—2 окиси бария; 10—20 фосфорнокислого аммония; 0,01—1 гексаметафосфата натрия; 0,01—1 гипофосфата кальция; 1—5 танина; 10—15 см³ 0,05 М раствора буры.

Разработан [26] способ холодного фосфатирования деталей перед окраской, лакированием или смазкой составом, содержащим (г/л): препарат МАЖЕФ 200, $Zn(NO_3)_2$ 400, Na_2CO_3 15.

Предложен [27] следующий состав для стали (г/л): *о*-фосфорная кислота — 50—70, цинк сернокислый — 150—200, кадмий азотнокислый — 4—10, калий фтористый — 4—12, гексамин — 0,2—0,6. Процесс ведут при 15—30 °С, pH 1,8—2,5.

По мнению НПО «Лакокраспокрытие», приведенные в работах [21, 23, 25—27] растворы не являются оптимальными — содержание компонентов в них в 15—50 раз превышает рациональные концентрации [29]. Это приводит к значительным непроизводительным потерям реагентов (50—70 кг/100 м² вместо 2—3 кг/100 м² при использовании рациональных фосфатирующих концентратов) и загрязнению водоемов. Авторами работ [21, 23, 25—27] не решен вопрос корректирования предложенных составов, не обосновано введение в фосфатирующие растворы многих компонентов.

Подготовка поверхности цветных металлов. Разработан и внедрен в производство технологический процесс химического оксидирования деталей из алюминия и его сплавов с последующим фосфатированием [29]. Раствор для химического оксидирования состоит из 200 г/л натриевого хромпика и 2 г/л плавиковой кислоты; время обработки 10 мин, температура 18—20 °С. Раствор фосфатирования содержит* (г/л): 40—50 *о*-фосфорной кислоты, 5—7 хромового ангидрида, 3—4 плавиковой кислоты, 4—5 азотнокислого цинка; время фосфатиро-

* По мнению специалистов НПО «Лакокраспокрытие», концентрации компонентов в приведенном растворе завышены в 20 раз.

вания 30 мин, температура 18—25 °С. Детали обезжиривают в керосине или уайт-спирите, затем производят совмещенное обезжиривание — травление в растворе* (г/л): каустическая сода 15—30, тринатрийфосфат 15—30, кальцинированная сода 15—30 и жидкое стекло 5—10. Температура раствора 70—90 °С, время обработки 5—10 с. Осветление ведется в 20%-ном растворе азотной кислоты при 18—20 °С в течение 5—10 с. Между операциями предусмотрены промывки; окончательно детали промывают в теплой (не выше 60 °С) воде, затем сушат. Цвет фосфатной пленки голубоватый или бледно-зеленый. Покрытие применяется в качестве подслоя под лак и как самостоятельное. Внедрение описанного технологического процесса дало возможность отказаться от анодного оксидирования; экономический эффект при этом составил около 2 тыс. руб/год.

Для получения Пк с высокими адгезией, химической стойкостью рекомендуется катодный способ пассивации поверхности электролуженой жести в растворе бихромата натрия взамен применяемого ранее катодно-анодного метода [30]. В условиях работы агрегата электролитического лужения ММК со скоростью движения полосы 180—200 м/мин следует использовать катодную обработку при плотности тока 5 А/дм^2 и температуре 50 °С. В этом случае пассивная пленка содержит оптимальное количество хрома, обеспечивающее высокие антикоррозионные свойства электролуженой жести. В дальнейшем может быть применена катодная обработка при 8 А/дм^2 и температуре до 85 °С, так как повышение плотности тока и температуры способствует увеличению содержания хрома в пленке и ее защитных свойств.

Создан [31] способ травления хрома в солянокислом растворе с активатором. В качестве активатора используют 1—10%-ный раствор боргидрида щелочного одновалентного металла. При этом обеспечивается возможность механизации процесса травления и повышается выход годных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мубинов Д. М. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности», 1973, № 3, с. 9—10.
2. Мубинов Д. М. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности», 1973, № 5, с. 21—22.
3. Меерович М. Я. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 3, с. 62—63.
4. Гунин И. А., Давыдов П. А. В кн.: Судостроение, судоремонт и техническая эксплуатация флота. Производственно-технический сборник. М., «Транспорт», 1973, № 119, с. 30—32.
5. Чернявский А. Н., Липатов А. М., Жабров-Тараканов Б. В. В кн.: Труды. Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт эмалированного химического оборудования. Вып. I. Полтава, изд. НИИэмальхиммаш 1972, с. 256—259.
6. «Бюллетень технико-экономической информации», ГОСИНТИ, 1973, № 12, с. 10.
7. Бабкина Л. С., Марун В. Т., Столбунов В. В. В кн.: Проектирование, экономика и организация производства в цехах металлопокрытий. М., МДНТП, 1973, с. 38—39.

* По данным НПО «Лакокраспокрытие концентрации компонентов в щелочном составе завышены в 5 раз.

8. Менх В. А. В кн.: Проблемы антикоррозионной защиты. Минск, «Полымя», 1973, с. 100—102.
9. Дьяконов В. А., Мустафин Г. С. Электронная техника. Научно-производственный сборник. Серия 7. Технология, организация производства и оборудование». М., изд. ЦНИИ «Электроника», 1973, № 5, с. 26—30.
10. Мочалова О. С., Карасева А. Д. В кн.: Лакокрасочные покрытия. М., «Химия», 1972, с. 11—14.
11. Руттен М. Я. Авт. свид. 382776. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 23, с. 86.
12. Шатунов В. М. Авт. свид. 380755. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 21, с. 104.
13. «Бюллетень технико-экономической информации», 1973, № 6, с. 48.
14. «Бюллетень технико-экономической информации», 1973, № 8, с. 62.
15. Долгошеин В. В., Смирнова Т. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 5, с. 19—20.
16. «Бюллетень технико-экономической информации», 1973, № 3, с. 31.
17. Чанкова Е. Н. «Защита металлов», 1973, т. 9, № 4, с. 496—497.
18. Чанкова Е. Н. и др. «Физико-химическая механика материалов», 1973, № 5, с. 108—109.
19. Немчанинова Г. Л. В кн.: Всесоюзный научно-технический семинар. Новые химические способы подготовки поверхности изделий из черных и цветных металлов под защитные покрытия». Тезисы докладов. Харьков, 1972, с. 36—37.
20. Крутиков А. Ф. и др. «Вестник машиностроения», 1973, № 6, с. 56—59.
21. Крутиков А. Ф., Дудко П. Д., Истомин В. Л. Авт. свид. 375324. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 16, с. 55.
22. Романова И. М., Жилина Г. С. «Защита металлов», 1972, т. 8, № 5, с. 627—629.
23. Крутиков А. Ф. и др. В кн.: Технология машиностроения. Вып. 7. Тула, 1972, с. 187—199.
24. Герасименко А. А. «Защита металлов», 1973, т. 9, № 2, с. 227—229.
25. «Рационализаторские предложения и изобретения». М., Цветметинформация, 1972, № 11, с. 251.
26. Крутиков А. Ф. и др. В кн.: Технология машиностроения. Вып. 7. Тула, 1972, с. 206—209.
27. Герасименко А. А. Авт. свид. 378567. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 19, с. 75.
28. Мачевская Р. А., Бабакина Н. А., Карасева А. Д. В кн.: Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий. Вып. 2. М., НИИТЭХИМ, 1972, с. 3—12.
29. «Бюллетень технико-экономической информации», ГОСИНТИ, 1973, № 3, с. 36.
30. Пархомовская А. Д. и др. «Консервная и овощесушильная промышленность», 1972, № 10, с. 13—16.
31. Колмаков О. А. и др. Авт. свид. 370280. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 11, с. 88.

УДК (047)667.6:54-124:678.027.776

Получение покрытий полимеризацией мономеров на подложке

(Обзор литературы)

Е. Б. ТРОСТЯНСКАЯ, В. Н. МЫМРИН, М. М. ГОЛЬДБЕРГ

(МАТИ им. К. Э. Циолковского)

Получение покрытий полимеризацией мономеров на защищаемой поверхности имеет существенные преимущества перед обычно применяющимися методами получения полимерных покрытий из полимерных материалов (лаков, суспензий, паст, порошков, пленок): исключается стадия синтеза полимеров и приготовления из них пленкообразующего, нет необходимости сушки или оплавления, так как процесс получения покрытия является одностадийным; возможно получение беспористых покрытий толщиной от долей микрона до 15—20 мкм.

Полимеризацию мономера в тонком слое на подложке можно осуществить известными способами инициирования реакций полимеризации, такими как химическое, фотохимическое, электролитическое инициирование, а также инициированием высокоэнергетическими агентами — электронным облучением

и электрическим током в газах (инициирование электрическими разрядами).

Химическое инициирование полимеризации мономеров в тонком слое на подложке — один из возможных методов получения тонких полимерных покрытий. Однако этот метод, хотя и не требует специальной аппаратуры, связан с преодолением ряда трудностей.

Одной из них является удержание мономера на поверхности металла до начала полимеризации, так как даже при атмосферном давлении многие мономеры имеют значительную летучесть [1, с. 90]. Поэтому процесс необходимо проводить при атмосферном давлении и невысоких температурах (близких к комнатной) подложки. Полимеризация тонкой пленки в воздушной среде (вследствие ингибирующего действия кислорода и наличия огромной поверхности контакта полимеризующейся системы с воздухом) резко замедляется или практически прекращается [2, с. 79]. Уменьшение ингибирующего действия кислорода достигается введением загустителей. Использование промоторов (растворимые соли металлов) позволяет увеличить скорость полимеризации.

Трудно также подобрать инициирующую систему, активирующую полимеризацию при низкой температуре, с малым индукционным периодом. При химическом инициировании наибольшее предпочтение отдается окислительно-восстановительным системам с низкой энергией активации, составляющей 10—15 ккал/моль [3].

Возникающие внутренние напряжения при усадке в процессе полимеризации — также одна из трудностей, с которой приходится сталкиваться при осуществлении указанного метода. Регулировать величину внутренних напряжений можно введением наполнителей [2, с. 79].

В работе [3] подробно исследована полимеризация аминоалкилметакрилатов в тонком слое на воздухе. Показано, что в оптимальных условиях полимеризации система, состоящая из аминосодержащего мономера, структурирующего агента (многофункциональный сополимеризующийся мономер или активные наполнители), инициатора (перекись бензоила), промотора (стеарат меди), полимеризуется до полной конверсии без потерь мономера при комнатной температуре в течение 30 мин.

Фотохимическое инициирование. Мономер, адсорбированный на поверхности, может заполимеризоваться под влиянием ультрафиолетового света.

Образование полимерных отложений на твердых поверхностях при ультрафиолетовом облучении некоторых органических веществ было обнаружено еще в 1910 г. [4]. Интенсивное изучение фотополимеризации началось с опубликования работ Мелвилла по фотолизу под действием ультрафиолетового облучения ненасыщенных соединений, таких как метилметакрилат, метилвинилкетон [5, 6]. Уайт впервые применил метод фотолиза для получения тонких пленок диэлектриков, используемых в качестве изоляции в пленочных микросхемах [7].

При фотолитической полимеризации обычно используется область света с длиной волны от 2000 до 3500 Å. Энергия фотонов в этом случае составляет 4—5 эВ [8, с. 19—21]. Этой величины достаточно для гомолитического разрыва химической связи. Пленкообразование протекает по свободно-радикальному механизму. Радикалы, вызывающие реакцию, возникают либо в результате первичного акта диссоциации молекул, либо в результате вторичных процессов. Вследствие ингибирующего действия кислорода воздуха обычно фотополимеризацию проводят в вакуумных камерах.

Для получения тонких полимерных покрытий под действием ультрафиолетового света (рис. 1) используется несложная установка, состоящая из ртутной лампы *1* или другого источника света, кварцевой трубы или вакуумного колпака *2* с кварцевым окном *4*, через которое пропускается УФ свет от источника, вакуумного насоса и приспособления для получения и впрыска газообразного мономера в камеру. Полимеризацию проводят при давлении паров мономера в камере несколько мм. рт. ст.

Для фотополимеризации наиболее пригодны ненасыщенные мономеры, которые полимеризуются по свободно-радикальному механизму, присоединяясь по типу «голова к хвосту», с формированием твердых тонких пленок [9]. Получены покрытия при использовании бутадиена [7, с. 67], метилметакрилата [11], акролеина, дивинилбензола, гексахлорбутадиена, тетрафторэтилена [12].

Отмечается, что в случае источника с широким спектром длин волн (от 2000 до 4000 Å) некоторое количество осаждающегося полимера может образоваться в газовой фазе. Световые фильтры позволяют исключить наиболее коротковолновую часть спектра, уменьшив тем самым энергию фотонов (при $\lambda = 2000$ Å энергия фотонов составляет 6 эВ), что дает возможность контролировать процесс осаждения. Нечеткое определение условий протекания процессов в объеме (парах мономера) и непосредственно на подложке может привести к адсорбции из газовой фазы на подложку низкомолекулярных соединений (димеров, тримеров и т. д.). Это вызывает ухудшение качества полимерного покрытия [13].

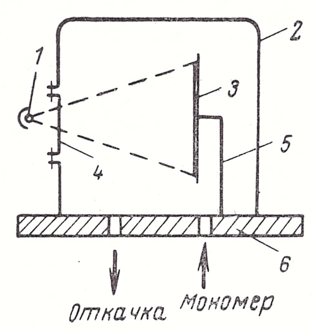


Рис. 1. Схема установки для получения полимерных покрытий под действием ультрафиолетового света:

1 — ртутная лампа; *2* — вакуумный колпак; *3* — подложка; *4* — кварцевое окошко; *5* — держатель; *6* — плита основания.

Для большинства изученных материалов скорость полимеризации (определяемая по скорости роста толщины пленки) экспоненциально возрастает с понижением температуры поверхности T [14, с. 135—172]. Это означает, что лимитирующей стадией процесса является адсорбция мономера или какого-либо продукта реакции с его участием.

Сообщается, что если мономер содержит одну функциональную группу, (обычно двойную связь), то пленки, полученные при облучении, имеют линейную структуру и часто довольно мягкие (относительно низкий мол. вес). При исследовании пленок полиметилметакрилата, полученных фотополимеризацией, показано, что средняя длина цепи $L \approx 100$ Å, что составляет $\approx$ 15 мономерных единиц [14, с. 135—172]. Использование полифункционального мономера приводит к образованию полимеров трехмерной структуры, обладающих стабильностью при повышенной температуре и большей твердостью.

Применение инициирующих агентов сравнительно малых энергий полностью исключает возможность разрушения тонкопленочных структур в процессе нанесения покрытия. Пленки обладают такими же свойствами, как и массивные полимеры — высокой электрической прочностью, отсутствием пористости уже при средней толщине выше несколько сотен ангстрем.

В табл. 1 приведены диэлектрические свойства некоторых полимерных покрытий, полученных методом фотолиза.

Таблица 1

Мономер	Электрическая проницаемость при $f = 1$ кГц и 25 °С	tg δ	Диэлектрическая прочность $E \cdot 10^6$, В/см	Литературная ссылка
Бутадиен	2,65	$0,7 \cdot 10^{-2}$	—	[15]
Метилметакрилат	$3,5 \pm 0,35$	0,038 (500 Å) 0,11 (400 Å)	2	[14, с. 161]
Акролеин	$3,5 \pm 0,3$	0,03 (500 Å) 0,09 (400 Å)	3	[14, с. 161]
Дивинилбензол	$3,2 \pm 0,2$	0,005 (500 Å) 0,012 (400 Å)	5	[14, с. 161]

Указывается, что такие покрытия могут применяться при изготовлении фоторезисторов в производстве печатных схем [9], конденсаторов [16], изолирующих слоев в микросхемах [11].

Электролитическое инициирование. При изучении процессов электрополимеризации, т. е. процессов, проходящих при электролизе систем, содержащих различные мономеры, неоднократно отмечалось появление полимерных пленок на электродах.

Это явление может быть использовано для образования тонких защитных покрытий [17—28]. Сообщалось о получении покрытий этих методом из диацетонакриламида [18, 19, 21], метилметакрилата [19, 23—25], акрилонитрила [24, 26], акриловой кислоты, акриламида, итаконовой кислоты, малеинового ангидрида [29].

Электрополимеризация является следствием пропускания электрического тока через электролит — раствор мономера с добавкой веществ, повышающих электропроводность (фоновые электролиты). Существенные трудности при осуществлении этого метода заключаются в подборе органических растворителей и фоновых электролитов, которые при взаимодействии с реакционно-способным концом растущей цепи полимера не влияли бы на полимеризацию.

Для получения качественной полимерной пленки необходимо, чтобы полимеризация ограничивалась только поверхностью металла и не распространялась вглубь, вызывая полимеризацию раствора [28]. Это достигается изменением плотности тока, концентрации мономера, времени электролиза. Полимеризация имеет индукционный период, по истечении которого начинается рост полимерной пленки. Образующееся покрытие экранирует электрод, ток постепенно падает и при максимальной толщине покрытия прерывается, рост полимерной пленки заканчивается.

Продолжительность полимеризации велика и измеряется в часах [29]. Толщина получаемых покрытий составляет от 0,5 до 30 мкм [19]. Мол. вес образующегося полимера зависит от плотности тока. При низкой плотности (10^{-4}—10^{-5} А/см^2) мол. вес полимера составляет до 1 млн, при повышении плотности тока его величина падает.

Большое влияние на процесс электрополимеризации оказывает материал электрода. Чем меньше перенапряжение выделения водорода на данном металле, тем меньше скорость полимеризации и количество осажденного полимера [28]. В большинстве случаев хорошая адгезия покрытий наблюдается на чистых металлах, без окисных пленок. Авторы работы [23] предполагают, что образуются хелатные комплексы между карбонильными группами полимера и атомами металла. Отмечается, что покрытия обладают сплошностью, газонепроницаемы [28], имеют хорошие электроизоляционные свойства, например, полимерная пленка, полученная из диацетонакриламида [19], имеет диэлектрическую постоянную 2,5—2,7, удельное объемное сопротивление 10^7—10^8 Ом·см, пробивное напряжение при частоте 50 Гц и толщине 5 мкм — 200 кВ/см.

В последние годы появилось несколько работ о новом типе электролитической полимеризации в среде жидкого мономера при очень большой напряженности поля, создаваемой электродами типа игла — плоскость [27, 29—31]. При этом не требуется введения в мономер каких-либо добавок, повышающих его электропроводность. В зависимости от природы мономера и знака активного электрода — иглы — процесс проходит по анионному или катионному механизму. Однако в обоих случаях часть полимера образуется по радикальному механизму. Кроме мол. весов полимеров, какие-либо свойства полученных покрытий не приводятся.

Инициирование электронным облучением и электрическим разрядом. Методы получения полимерных пленок под действием электронного облучения и электрического разряда наряду со специфическими особенностями имеют общую принципиальную основу. Общее заключается в том, что инициирование осуществляется под влиянием частиц высоких энергий, значительно превышающих энергии диссоциации и ионизации молекул органических веществ. При неупругих столкновениях частиц высоких энергий с молекулами мономера происходит передача кинетической энергии, что вызывает изменение внутренней энергии молекул с образованием ионов, ион-радикалов, возбужденных молекул, диссоциацию молекул, в результате которой также образуются ионные, радикальные осколки молекул. Таким образом создается широкий набор активных частиц, которые, адсорбируясь на подложке, могут вступать в реакции друг с другом и с адсорбированными молекулами мономера, образуя полимерные пленки.

Высокие энергии частиц при электронной бомбардировке и электрических разрядах вызывают разложение молекул не только мономера, но и полимера, что сказывается на структуре, составе и свойствах полученных полимеров. Эти методы инициирования не обладают селективностью действия. Установление механизма химических реакций под действием частиц высокой энергии осложняется еще и тем, что полимер также подвергается действию электронов и ионов, что может вызывать образование свободных макрорадикалов и макроионов, протекание реакций деструкции и образование поперечных связей. Поэтому все рассуждения носят качественный характер.

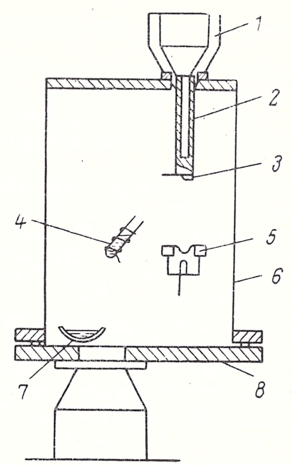


Рис. 2. Схема установки для получения полимерных покрытий под действием электронного луча:

1 — резервуар для жидкого азота; *2* — стакан; *3* — подложка; *4* — сосуд с мономером; *5* — электронная пушка; *6* — вакуумная камера; *7* — сосуд с большой площадью испарения; *8* — основание.

Электронное облучение. Осаждение полимерных пленок на твердых поверхностях, облучаемых электронами в вакууме, было обнаружено еще в 30-е годы. Процесс происходит в газовой фазе даже при небольших концентрациях органического вещества, соответствующих давлению 10^{-4} мм. рт. ст. и ниже. Стюарт [32] наблюдал образование изолирующих отложений при бомбардировке металлических подложек электронным и ионным пучками. Было измерено электрическое сопротивление пленок и электрическая прочность, а также показано, что полученные пленки нерастворимы и термостойки до 450 °С. Образование пленок было результатом присутствия паров вакуумных масел в остаточной атмосфере. В течение многих лет это явление рассматривалось как нежелательное, загрязняющее образцы для электронной микроскопии. В 1954 г. было предложено использовать электронно-лучевую полимеризацию как новый путь осаждения ультратонких пленок [33] и в 1958 г. сообщили о возможности применения этой технологии в производстве микроэлектронных схем [34, с. 54—55]. С тех пор появилось большое количество работ, посвященных вопросам получения очень тонких полимерных пленок этим методом, их свойствам, кинетике нанесения. Диэлектрические тонкие пленки, формирующиеся под воздействием электронного луча, обычно осаждают в установках электронной бомбардировки поверхности подложки в присутствии паров кремнийорганических соединений (рис. 2). Электронные пучки с энергией, не превышающей 1—2 кэВ и плотностью не выше 2 мА/см^2, способные работать в сравнительно невысоком вакууме 10^{-3}—10^{-4} мм рт. ст., обычно получают с помощью электронных пушек.

Изучалась возможность применения электронной бомбардировки для полимеризации силиконового масла, используемого в вакуумных насосах [36, 38], стирола и родственных мономеров, акрилонитрила, метилметакрилата [61, с. 235], эпоксидной смолы [42], циклотетрасилоксанов [39] и других органических соединений.

Установлены основные кинетические закономерности роста полимерных пленок. В работах [35, 36, 40, 43] определялась зависимость скорости образования полимерных пленок от давления паров мономера и плотности тока. При увеличении давления скорость роста увеличивается, стремясь к некоторому предельному значению для данной плотности тока. Насыщение наступает позже, если плотность электронов в пучке возрастает. Это соответствует представлениям об инициировании в результате столкновений: при насыщении из-за увеличения давления паров мономера поток молекул на поверхности значительно превосходит поток электронов (число столкновений определяется только числом электронов уже независимо от числа адсорбированных молекул). Если в таких условиях увеличить поток электронов, возрастает число столкновений и скорость полимеризации [40], как показано на рис. 3. При значительном преобладании электронов [40] скорость роста пленок определяется потоком молекул мономера (парциальное

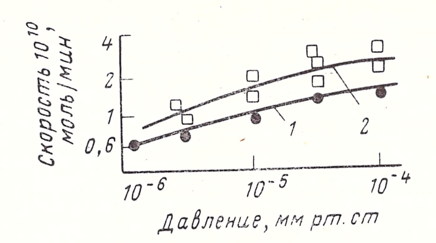


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от давления при i 400 мкА (*1*) и 800 мкА (*2*).

давление мономера в объеме) и не зависит от плотности электронного тока (рис. 4).

Показано, что продолжительность облучения не влияет на скорость роста пленки, так как условия на поверхности остаются неизменными [38, 40, 43, 44].

Отмечается существенное уменьшение скорости роста пленки при увеличении температуры подложки, очевидно, из-за ухудшающейся адсорбционной способности поверхности [35, 36, 43, 45, 46].

Подложка играет большую роль в формировании первого монослоя полимера: скорость образования первого монослоя на 2—3 порядка выше скорости образования последующих слоев [47, 48]. Предполагается, что энергетическое состояние органических молекул, адсорбированных на поверхности металла, в отличие от поверхности уже образовавшейся пленки таково, что для начала реакции требуется очень малое воздействие электронов и один электрон в состоянии инициировать несколько молекул. Вторичные электроны подложки также могут быть причиной значительного повышения скорости реакции. В то же время экспериментально зависимость скорости роста пленки от материала подложки не установлена за исключением формирования первого тончайшего слоя, так как во всех случаях пленка формировалась на уже существующем полимерном покрытии [45].

Исследовалось влияние энергии электронов на скорость формирования полимерной пленки. Установлено, что скорость незначительно меняется при увеличении энергии бомбардирующего пучка от 200 до 600 эВ [49] и от 40 до 60 кэВ [50]. Использованные в этих работах энергии электронов значительно превышают энергии внутренних превращений молекул [до 15 эВ]. Приводятся [51, 52] результаты изучения полимеризации адсорбированных паров диффузионного масла электронами, энергия которых сравнима по величине с энергией, требуемой для образования активной частицы (0—20 эВ). Исследование кинетики роста пленок показало, что в области малых энергий электронного облучения скорость роста полимерной пленки зависит от энергии электронов. Зависимость имеет два максимума при $E=2{,}5$—$3{,}5$ и $E=10$—$10{,}6$ эВ, свидетельствующих о двух резонансных процессах.

Соответствующие пороги реакций совпадают с типичными энергиями диссоциации и ионизации органических молекул. Это позволяет предположить, что при малых энергиях электронов (от 2,5 эВ) происходит диссоциация молекул и что активными частицами, ответственными за полимеризацию, являются радикалы. Начиная с энергий 9,5 эВ и выше, возможен ионный механизм. Вероятно, проведение полимеризации мономеров под влиянием медленных электронов с контролируемой энергией (до 20 эВ) позволило бы избирательно действовать на ненасыщенную связь, инициируя протекание цепной полимеризации по радикальному или ионному механизмам. Однако вследствие требуемого в этом случае высокого вакуума и низкого давления паров мономера (2—$3\cdot10^{-6}$ мм рт. ст.) скорость полимеризации чрезвычайно мала, что исключает практическое применение такого инициирования [52].

В работах отсутствует единая точка зрения на механизм пленкообразования. Эллис [53] считает, что пленкообразование происходит за счет осмоления органических веществ под действием электронного пучка, так как пленки формируются из любых органических соединений, как насыщенных, так и ненасыщенных. При электронной бомбардировке возникают различные активные частицы: ионы, ион-радикалы, радикалы, т. е. процесс может носить радикальный или ионный характер. Так, Кристи [38], исследуя полимеризацию силиконового масла, нашел, что пленка образуется в результате рекомбинации свободных радикалов. Приводятся [40] экспериментальные данные в пользу ионного (катионного) механизма полимеризации бутадиена. Считают [49], что в процессе формирования пленок играют роль как ионы, так и радикалы с преобладанием тех или других в зависимости от используемых веществ и условий эксперимента. Высказывалось предположение, что при полимеризации ненасыщенных мономеров электронными пучками высоких энергий возможен вклад цепных реакций полимеризации в образование полимерной пленки, так как было отмечено, что наличие двойных связей в исходных соединениях приводит к некоторому увеличению скорости процесса [54]. Преимущественным механизмом, вероятно, является образование пленки за счет рекомбинации на подложке разнообразных осколков диссоциации молекул.

Структура полимера существенно меняется вследствие высокой энергии бомбардирующих электронов. Пленки полимеров нерастворимы в известных растворителях, термостойки при температурах до 450 °С. Сведения о химической структуре (методами ИК спектроскопии) относятся в основном к пленкам, полученным из паров силиконовых масел [43, 49, 54, 55]. Все спектры поглощения имеют полосу в области 1750 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии карбонильных групп, так как пленки сохраняют большое количество свободных радикалов, которые присоединяют затем кислород из воздуха. Рентгенографическим методом установлено, что пленки всегда аморфны [56, 57], это подтверждают и результаты электронно-микроскопического исследования [66].

Варьируя параметры пучка электронов, температуру подложки, давление, можно получать не только диэлектрические [41], но и проводящие [38, 46, 68], полупроводящие [44, 58, 59], сверхпроводящие [60] полимерные пленки.

В табл. 2 приведены диэлектрические свойства некоторых полимерных пленок, полученных электронной бомбардировкой.

Пленки обладают сплошностью и хорошей адгезией к подложке. Так как процесс проводится при низких давлениях паров мономера, скорости роста пленок составляют 50—100 Å/мин. Обычно получают пленки толщиной до 10 000 Å. Покрываемая площадь ограничена площадью поперечного сечения электронного пучка. Применение системы развертки электронного луча позволяет увеличить покрываемую площадь. На практике необходимо разделение реакционной камеры и эмиттера электронов, так как высокая температура эмиттера вызывает термическое разложение мономера.

Предлагается использовать этот метод в микроэлектронике, для изготовления конденсаторов, резисторов, криотронов, туннельных приборов, интерференционных фильтров и беззернистой среды для фиксирования электронных и ионных изображений, для нанесения антикоррозионных покрытий.

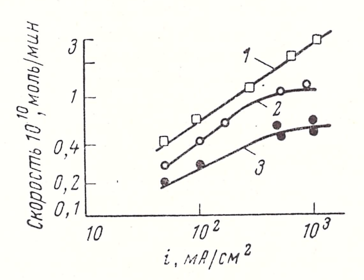


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от силы тока при р $1{,}6\cdot10^{-4}$ (*1*); $4{,}0\cdot10^{-5}$ (*2*) и $1{,}3\cdot10^{-5}$ (*3*) мм рт. ст.

Таблица 2

Исходное вещество	Толщина, Å	tg δ	Электрическая проницаемость при $f=1$ кГц и 25 °С	Диэлектрическая прочность $E\cdot10^6$, В/см	Литературная ссылка
Стирол	700	0,018		1,5	[61]
Эпоксидная смола	2000	0,004—0,007	5,6—6,2	1	[63]
	2400	0,0063	5,7		[62]
	2680	0,007	6,2		[62]
Метилсилоксан	—	0,002	2,5—3	1	[64]
Бутадиен	—	0,005	2,65	—	[67]

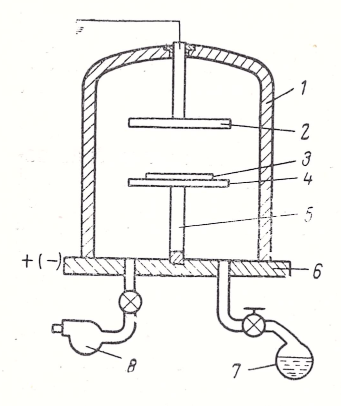


Рис. 5. Схема установки для получения полимерных покрытий в тлеющем разряде:

1 — герметичный колпак; *2, 4* — электроды; *3* — подложка; *5* — токопроводящая опора; *6* — плитка; *7* — сосуд с исходным мономером; *8* — насос.

Электрический заряд. При полимеризации в газовом разряде нарастание толщины полимерной пленки происходит значительно быстрее, чем в случае направленного электронного пучка в высоком вакууме. Это обусловлено большими плотностями тока в разряде и более высокими давлениями.

Впервые об образовании твердых отложений при действии электрического разряда на пары углеводородов сообщил в 1874 г. Феннард [69]. Он наблюдал, что ацетилен легко реагирует в разряде постоянного тока, давая твердые хрупкие отложения, которые нерастворимы в обычных растворителях. Дальнейшие исследования развивались в двух основных направлениях: применение электрических разрядов в органическом синтезе и для получения полимерных покрытий. В последнем случае разряд происходит в среде мономера и на поверхности электродов или подложки, помещенной в разрядном промежутке, отлагается полимер.

Органический синтез проводится в разрядах нескольких типов: дуговом, тлеющем, коронном и тихом. Тихий и коронный не разрушают молекулы до такой степени, как более мощные дуговой и тлеющий разряды [71, с. 203]. Например, коронный разряд при кратковременном воздействии на молекулы органических соединений не вызывает расщепления связей С—С [72, с. 56—59].

В 30-е годы появились первые работы по использованию электрического разряда для получения полимерных покрытий [74]. Сейчас уже имеется свыше ста публикаций по этому вопросу, подавляющее большинство которых относится к использованию тлеющего разряда постоянного тока и высокочастотного. Этому способу, наряду с осаждением пленок под действием электронов и ультрафиолетового света, посвящены обзоры [45, 65, 67, 95].

На рис. 5 показана типовая схема установки для получения покрытий в тлеющем разряде постоянного тока и высокочастотного, на рис. 6 — в безэлектродном тлеющем разряде. Обычно используются напряжения 300—800 В, плотности тока 1—3 мА/см², давления 0,1—5 мм рт. ст., частоты >10 кГц при высокочастотном разряде.

Было показано [75], что метод получения покрытий в поле постоянного тока уступает по ряду показателей методу получения в высокочастотном поле. Основным недостатком является электрический пробой пленок в процессе образования: при осаждении электроды покрываются слоем полимерного диэлектрика и в разрядном промежутке изменяется распределение электрического поля. Если в начале процесса оно было локализовано в вакуумном промежутке между электродами, то на промежуточных стадиях пленкообразования часть падения напряжения приходится на слой образующегося полимерного покрытия. Вследствие этого возможен электрический пробой диэлектрика. Применение высокочастотного поля позволяет исключить явление пробоев. Выбор оптимальной частоты тока основан на ряде критериев. Авторы работы [76] приняли в качестве такого критерия обеспечение минимального разрушения покрытия за счет бомбардировки ионами примесей (остаточной атмосферы). На основании оценки времени пролета ионов до подложки они выбирают оптимальную частоту $f=150$ мГц. По-другому устанавливают эту величину в работах [77, 78]. Представив эквивалентную схему процесса нанесения в виде последовательной цепочки трех емкостей, авторы рассчитали зависимость напряженности электрического поля в полимерном покрытии от величины тока и частоты электрического сигнала. При этом показано, что при частоте 10 кГц пробоя не произойдет, если плотность тока $i \leqslant 10$ мА/см².

Полимерные пленки получены из большого числа ненасыщенных полимеризующихся мономеров и насыщенных соединений. Сообщается [79] о формировании тонких пленок из более чем 40 различных мономеров. Тридцать различных мономеров были исследованы в радиочастотном тлеющем разряде [80].

Достаточно полно изучены вопросы скорости пленкообразования, влияния давления, плотности тока, мощности разряда. При низких плотностях тока количество образующегося полимера является линейной функцией от времени. Так же, как и в случае полимеризации под действием электронного пучка, предельные скорости пленкообразования наблюдаются [81] при увеличении давления паров мономера (i=const) и при плотности тока разряда (P мм рт. ст.=const).

Значительное влияние на скорость пленкообразования оказывает скорость адсорбции паров мономера. С понижением температуры подложки скорость роста пленок увеличивается. Например, винилацетат, очень медленно полимеризующийся при 20 °С, легко полимеризуется при —30 °С, этилен при —200 °С [78].

Не установлено влияния материала подложки на скорость пленкообразования. Считают [82], что она одинакова для подложек из Ni, Al, Cu, Mo: для всех слоев, за исключением первого, нейтральные молекулы, принимая участие в реакции, адсорбируются на полимерной поверхности.

Механизм образования пленок в тлеющем разряде рассматривается в ряде работ. Автор работы [83] полагает, что при разложении молекул органических веществ в тлеющем разряде возникают свободные радикалы, которые рекомбинируют на поверхности подложки, образуя пленку. Полимерная пленка возникает также при рекомбинации ионных и ионно-радикальных осколков молекул мономера на электродах [79]. В работах последних лет вопросам выяснения механизма пленкообразования уделяется особое внимание. При получении покрытий в тлеющем разряде постоянного тока отмечается, что образование покрытий идет преимущественно на катоде; скорость процесса на аноде незначительна [82, 84, 85]. Это свидетельствует об определяющей роли положительных ионов в процессах полимеризации и связывается авторами с ускоряющим действием катодного падения потенциала. Установлено, что в разряде переменного тока образование пленки происходит поочередно на каждом электроде в полупериод отрицательного знака электрода [82]. При изучении механизма полимеризации виниловых мономеров в плазме высокочастотного разряда было показано [81], что реакция протекает по катионному механизму, так как >90% полимера осаждается на катоде, введенном в плазму высокочастотного безэлектродного разряда. Так как полимерные пленки легко формируются при электронной бомбардировке мономера, вероятно, отсутствие пленки на аноде объясняется тем, что электроны не могут приобрести достаточно энергии при ускорении в области анодного падения потенциала, чтобы инициировать полимеризацию [87].

В тлеющем разряде можно получить пленки не только из мономеров, т. е. соединений, способных к реакции полимеризации, но и из любых органических или элементорганических соединений. Например, показано [88], что скорости роста пленок в тлеющем разряде в ряде гомологов бензола весьма незначительно отличаются друг от друга. Скорости роста пленок из стирола всего на 30% выше, чем из бензола, и в 2,5 раза выше, чем из толуола, для которого характерна самая низкая

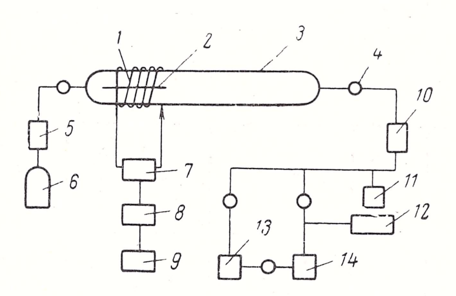


Рис. 6. Схема установки для получения полимерных покрытий в безэлектродном тлеющем разряде:

1 — катушка возбуждения; *2* — образец; *3* — реакционный сосуд; *4* — вакуумный кран; *5, 6* — система подачи мономера; *7* — согласующее устройство; *8* — мост; *9* — высокочастотный генератор; *10* — ловушка; *11* — разрядный монометр; *12* — термоионизационный манометр; *13* — диффузионный насос; *14* — форвакуумный насос.

скорость роста полимерной пленки. Отличие в скоростях роста пленки из различных соединений становится еще менее заметным с повышением температуры подложки. Очевидно в тлеющем разряде обычная виниловая цепная полимеризация не протекает. Это объясняется очень высокими скоростями подвода энергии [85], которая в 10^6 раз выше чем, например, используемая для радиационной полимеризации жидкости.

В тлеющем разряде температура положительного свечения обычно составляет несколько сот градусов [89, с. 58]. Вблизи катода температура выше, чем в положительном столбе. Поэтому тлеющий разряд благоприятствует химическим реакциям, в которых основную роль играют процессы разложения молекул [90, с. 442—443].

Показано [91], что значительно понизив используемые плотности тока (с этой целью был выбран слаботочный вид разряда — коронный), можно найти такие условия (температура подложки, определяющая количество сконденсированного мономера, способного вступать в реакции полимеризации, плотность тока и расход мономера), при которых весь полимер образуется за счет цепных реакций полимеризации в слое сконденсированного мономера. При этом состав полимера не отличается от состава полимеров, синтезированных обычными химическими методами инициирования. Авторы установили, что реакция полимеризации проходит преимущественно на катоде по катионному механизму. Получены полистирольные покрытия толщиной до 20 мкм со скоростью роста до 700—800 Å/с. Максимальные скорости роста, достигнутые в тлеющем разряде, составляют около 200 Å/с.

В ряде работ обсуждается вопрос о том, где происходит полимеризация — в газовой фазе или на поверхности электродов. В пользу последнего механизма говорит зависимость скорости полимеризации от степени адсорбции мономера [78]. Отмечается, что газофазное формирование полимера имеет место лишь при высоком давлении паров мономера или высокой плотности тока [87, 92]. В этом случае на поверхности осаждаются порошкообразные плохо сцепленные с поверхностью пленки. При использовании безэлектродного тлеющего разряда с индуктивным возбуждением газофазные реакции образования полимера играют большую роль [93, 94]. Даже при низких мощностях разряда в пленки включены сферические частицы полимера, возникающие в газовой фазе. С увеличением давления и мощности разряда весь полимер удается получить в виде тонких полимерных дисперсий [94]. Это, очевидно, связано с тем, что при высоких частотах поля ионы не успевают следовать за полем и медленно диффундируют к стенкам реакционной ячейки. Реагируя с нейтральными молекулами в газовой фазе, они формируют положительные ионы с большим мол. весом, продолжающие расти [115].

Скорость образования полимера в безэлектродных разрядах на несколько порядков ниже, так как подложка в этом случае нейтральна, а процессы пленкообразования, как было показано, носят ионный характер. Химический анализ пленок свидетельствует о сложности реакции в разряде. Соударения в газовой фазе приводят к образованию различных фрагментов молекул, которые взаимодействуют между собой в случайных сочетаниях. При ионизации молекул ударом электрона, наряду с возникновением однозарядных или многозарядных ионов, возможно расщепление молекул на незаряженные осколки и радикалы.

Спектр масс особенно сложен в случае ионизации многоатомного газа, что свидетельствует о большом многообразии типов распада молекулы при электронном ударе. Практически наблюдаются все виды распада, которые возможны энергетически при данной энергии ионизирующих электронов [96, с. 25—28]. При этом в тлеющем разряде энергетический спектр электронов весьма широк [97, с. 438—468]. Отмечается, что образующиеся полимерные пленки нерастворимы. Изучение состава полимеров методами ИК спектроскопии показало, что спектры поглощения пленок, как правило, существенно отличаются от спектров полимеров, полученных химическим инициированием. Пленки из различных органических соединений содержат в своем составе гидроксильные и карбоксильные группы [70, 77, 78, 85, 98, 99, 103], склонность пленок к атмосферному окислению объясняется [99, 100] наличием большого количества свободных радикалов. При предварительной откачке камеры до 10^{-2} мм рт. ст. пленки более стабильны и на воздухе присоединяют меньшее количество кислорода, что отмечено по незначительному изменению полосы 1700 $см^{-1}$ после длительной выдержки на воздухе [99]. В случае откачки до 10^{-5} мм рт. ст. пленки реагируют с кислородом воздуха экзотермически, причем в течение первых 24 ч происходит резкое возрастание интенсивности полосы 1700 $см^{-1}$ [100]. Полагают [99], что при меньшем разряжении кислород реагирует с активными группами уже в процессе роста макромолекул и число свободных радикалов уменьшается.

Вследствие несоответствия структур полимеров, полученных в разряде и обычными методами инициирования, предлагается [85, 101] рассматривать их как обособленный класс полимеров. Интересно отметить, что исключение составляет тетрафторэтилен, который в тлеющем разряде полимеризуется в полимер линейной структуры с очень небольшим содержанием кислорода [101, 102]. Очевидно, диссоциация проходит преимущественно с разрывом связи С-С, как наименее прочной в молекуле. Пленки обладают хорошей адгезией к подложке, эластичны при небольших толщинах, не имеют сквозных пор, так как молекулы, ударяющиеся о металлическую поверхность, имеют коэффициент прилипания больший, чем в случае соударения с полимерной поверхностью [15]. Таким образом, поры быстро заполняются и происходит «самозалечивание» дефектов. Внутренние напряжения в пленках незначительны [14, с. 135—172].

Ниже приведены диэлектрические свойства полимерных пленок, полученных в тлеющем разряде.

Таблица 3

Мономер	tg δ	Электрическая проницаемость	Диэлектрическая прочность, В/см	Удельное объемное сопротивление, Ом·см	Литературная ссылка
Стирол, высокочастотный разряд	0,001—0,002	2,6—2,7	—	—	[104]
Стирол, разряд постоянного тока	—	2,9	10^6—10^7	—	[105]
Тетраметилолово	0,007—0,009	3,0	$3\cdot10^6$—$5\cdot10^6$	$1\cdot10^{14}$—$2\cdot10^{14}$	[106]
Триметилэтинал-олово	0,006	2,7	$2\cdot10^6$—$3\cdot10^6$	$1\cdot10^{14}$—$3\cdot10^{14}$	[106]
Триметилвинилолово	0,007—0,009	3,0	$2\cdot10^6$	$2\cdot10^{14}$—$5\cdot10^{14}$	[106]

Удельное объемное сопротивление пленок ρ_v из ненасыщенных соединений обычно составляет 10^9—10^{12} Ом·см. Показано [107], что, используя галогенсодержащие мономеры, можно получить ρ_v до 10^{17} Ом·см.

Предложено наносить пленки в тлеющем разряде при изготовлении тонкопленочных конденсаторных диэлектриков [108, с. 220—227], тонкопленочной изоляции на изделиях микроэлектроники [109, 110], для антикоррозионной защиты металлов [111], для нанесения на непрерывно движущуюся металлическую ленту [112], в криотронной технике [113], для обработки режущих кромок различных инструментов нанесением тонкого слоя политетрафторэтилена [114].

Пленки, полученные в тлеющем разряде из кремнийорганических соединений, применяют в качестве лазерных световодов [93]. Сообщалось о полимеризации виниловых мономеров в тлеющем разряде на стеклонитях (для увеличения их прочности при разрыве), о нанесении полимерных покрытий на фильтровальную бумагу для придания ей гидрофобности и прочности при разрыве в мокром состоянии [86].

Из всех рассмотренных методов инициирования реакции полимеризации в тонком слое адсорбированного мономера при полимеризации в электрическом разряде наиболее высокие скорости пленкообразования. Метод технологичен, возможно осуществление непрерывного процесса нанесения покрытия, используется несложное оборудование, так как не требуется создания высокого вакуума; метод опробован на широком круге мономеров, толщины получаемых покрытий достигают 20 мкм и выше. Промышленного внедрения этого метода получения тонких полимерных покрытий следует ожидать в ближайшие годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеризационные пленкообразователи. Под ред. В. И. Елисеевой. М., «Химия», 1971. 214 с.
2. Морозова Е. М., Елисеева В. И. В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1973. 155 с.
3. Морозова Е. М. Диссертация. Институт физ. химии АН СССР. 1969.

4. Berthelot D., Gaudechon H. Compt. Rend., 1910, v. 150, p. 1169—1172.
5. Melville H. Proc. Roy. Soc., 1937, v. A163, p. 511—542.
6. Jones T. T., Melville H. Proc. Roy. Soc., 1946, v. A187; p. 19—36.
7. White P. Proc. Chem. Soc., 1961, № 9, p. 337—338.
8. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Пер. с англ. Под ред. Р. Ф. Васильева. М., «Мир», 1968. 671 с.
9. Licari J. J. Insulation/Circuits, 1970, v. 16, № 8, p. 51—54.
10. Gregor L. V. IBM Tech. Disclosure Bull., 1963, v. 6, № 2, p. 4—5.
11. Gregor L. V., McGee H. L. Proc. Ann. Electron Beam Symp. Boston, 1963, p. 211—213.
12. Wright A. N. Nature, 1967, v. 215, p. 953—954.
13. Connel R. A., Gregor L. V. J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, № 12, p. 1198—1200.
14. Физика тонких пленок. Т. 3. Пер. с англ. Под. ред. В. Б. Сандомирского. М., «Мир», 1968. 392 с.
15. White P. Electrochem. Tech., 1966, № 4, p. 468—472.
16. White P. Microelectronics a. Reliability, 1963, v. 2, № 3, p. 161—164.
17. Ross S. D., Kelly D. J. J. Appl. Polym. Sci., 1970, v. 14, № 1, p. 207—214.
18. Bogenschûtz A. F., Joston J. L., Krusemark W. Metalloberfläche, 1970, Bd. 24, № 1, S. 25—28.
19. Westehester J. Industrie — Lackier — Betrieb, 1971, Bd. 39, № 5, S. 209—211.
20. Безуглый В. Д., Коршиков А. А., Кравцова Л. И., Бондаренко И. Б., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1972, № 11, с. 1658—1661.
21. Jostan J. L., Krusemark W. Bogenschütz. Oberfläche — Surface, 1969, Bd. 10, № 10, S. 677—680.
22. Genin G. Peintures, Pigments, Vernis., 1971, v. 47, № 3, p. 157—163.
23. Bogenschütz A. F., Jostan J. L., Krusemark W. Galvanotechnick, 1969, Bd. 60, № 10, S. 750—753, 755—756.
24. Gilch H., Michael D. Makromol. Chem., 1966, v. 99, № 2328, p. 103—116.
25. Ross S. D., Kelly D. J. J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, p. 1209—1215.
26. Albeck M., Konigsbuch M., Relis J. J. Polym. Sci., 1971, pt A1, v. 9, p. 1375—1386.
27. Marcel B. Comt. Rend., 1971, v. C272, № 8, p. 743—746.
28. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. Пласт. массы, 1974, № 5, с. 28—30.
29. Koenig R., Lambla M., Banderet A. Nuova Chimica, 1972, v. 48, № 11, p. 95—99.
30. Lambla M., Morand I. Peintures, Pigments, Vernis, 1971, v. 47, № 11, p. 593—594.
31. Фр. пат. 94587, 1968.
32. Stewart R. L. Phys. Rev., 1934, v. 45, № 7, p. 488—490.
33. Poole K. M. Proc. Phys. Soc., 1953, v. B66, p. 542—548.
34. Buck D. A., Shoulders K. R. Proc. Eastern Joint Computer Conf., Philadelphia, 1958, p. 54—55.
35. Holland L., Laurenson L. Vacuum, 1964, v. 14, № 9, p. 325—335.
36. Christy R. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, № 9, p. 1680—1683.
37. Mann H. T. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 7, p. 2173—2179.
38. Christy R. W. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 7, p. 2179—2184.
39. Цапук А. К., Колотыркин В. М., Бутаев А. М., Туницкий Н. Н. «Химия высоких энергий», 1968, т. 2, № 3, с. 233—238.
40. Haller I., White P. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1784—1789.
41. Allam D. S., Stoddart C. T. Chem. in Britain, 1965, v. 1, p. 410—412.
42. Brennemann A. E., Gregor L. V. J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, p. 1194—2000.
43. Цапук А. К., Колотыркин В. М. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1802—1806.
44. Mayer L. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 7, p. 2088—2093.
45. Колотыркин В. М., Гильман А. Б., Цапук А. К. «Успехи химии», 1967, № 36, вып. 8, с. 1380—1405.
46. Ангелова Р., Дубинина Е. М., Нетишенская Г. П. «Радиотехника и электроника», 1968, т. 13, № 1, с. 187—189.
47. Hirch E. Brit. J. Appl. Phys., 1960, v. 11, p. 547—555.
48. Спивак Г. В., Дубинина Е. М., Мячин Е. Т., Нетишенская Г. П. Изв. АН СССР, сер. физ., 1968, т. 32, с. 1226—1231.
49. Цапук А. К. Диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968.
50. Ennos A. Brit. J. Appl. Phys., 1955, № 4, p. 101—105.
51. Артамонов О. М., Зынь В. И. «Химия высоких энергий», 1969, т. 3, № 4, с. 378—379.
52. Артамонов О. М., Зынь В. И. «Ученые записки ЛГУ», сер. физ. наук, 1970, вып. 16а, с. 86—91.
53. Ellis A., Burton I., Sennet C. Nature, 1947, v. 160, p. 565—566.
54. Цапук А. К., Колотыркин В. М., Бутаев А. М., Туницкий Н. Н. Высокомол. соед., 1968, т. 10, № 3, с. 585—591.
55. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М., Кирян Г. Г. Высокомол. соед., 1968, т. 10, № 3, с. 585—591.
56. Zinn W. Z. Angew. Phys., 1963, v. 16, p. 115—121.
57. Woodman T. Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, p. 359—364.
58. Allan D. S., Stoddart C. T., Stuart P. R. Microelectronics a. Reliability, 1966, v. 5, p. 19—25.
59. Вишняков Б. А., Осипов К. А., Отопков П. П. Изв. АН СССР, сер. неорг. мат., 1966, т. 2, № 12, с. 2234—2236.
60. Вишняков Б. А., Осипов К. А., «Физика твердого тела», 1967, т. 9, вып. 5, с. 1545—1547.
61. Hlavin I. M., Fotland R. A. International Conf. on Electron a. ion Beam Sci. Technol. New — York, Wiley corp., 1965. 945 p.
62. Caswell H. L., Budo Y. Solid — State Electronics, 1965, v. 8, № 5, p. 479—483.
63. Brennemann A., Gregor L. V. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, p. 1194—1200.
64. Hill G. W. Microelectronic a. Reliability, 1965, v. 4, p. 109—116.
65. Космина Л. А., Дорошенко В. Г., Владычина Е. Н., Дьяченко О. Р. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 2, с. 90—92.
66. Дубинина Е. М., Нетишенская Г. П., Карасева Г. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1968, т. 32, № 6, с. 1021—1074.
67. Вишняков Б. А., Осипов К. А. Электронно-лучевой метод получения тонких пленок из химических соединений. М., «Наука», 1970. 144 с.
68. Sandford J. Iron Age Metal, 1964, v. 3, № 10, p. 13—15.
69. Thenard P., Thenard A. Compt. Rend., 1874, v. 78, p. 219.
70. Holland L. Brit. J. Appl. Phys., 1958, v. 9, p. 410—415.
71. Мак-Таггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. Пер. с англ. Под ред. И. А. Маслова. М. «Атомиздат». 256 с.
72. Андреев Д. Н. Органический синтез в электрических разрядах. М. — Л., изд-во АН СССР, 1953. 335 с.
73. Hopf P. P. Rubb. a. Plast. Age, 1965, v. 46, № 4, p. 333, 334, 391—392.
74. Рубановский Л. Ж. физ. хим., 1933, т. 4, № 4, с. 431—436.
75. Pagnia H. Phys. Status Solid, 1961, v. 1, № 1, p. 90—93.
76. Denaro A. R., Owens P. A., Grawshaw A. Europ. Pol. J., 1968, v. 4, № 1, p. 93—106.
77. Williams T. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1965, v. 48, № 10, p. 936—955.
78. Williams T., Hayers M. W. Nature, 1966, v. 209, p. 769—773.
79. Bradley A., Hammes I. J. Electrochem. Soc., 1963, v. 10, № 1, p. 15—22.
80. Smolinsky G., Heiss T. H. Prod. ACS 155-th Meeting, 1968, v. 28, № 1, p. 537—539.
81. Thompson I. E., Mayhan K. G. J. Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, № 9, p. 2291—2341.
82. Кобка В. Г., Кононенко Ю. Г., Айвазов В. Я., Тараненко О. Р., Клименко В. Е. «Электронная техника», 1972, сер. 7, вып. 3 (51), с. 50—58.
83. Goodman I. J. Polym. Sci., 1960, v. 44, p. 551—561.
84. Denaro A. R., Owens P. A., Grawshaw A. Europ. Pol. J., 1969, v. 5, p. 471—482.

Методы контроля, анализа и испытаний

УДК 543.43:546.882:667.622.118.22

Фотоколориметрическое определение ниобия в двуокиси титана

К. И. БАНОКИНА, А. В. ЖОЛНИН
(Челябинский филиал ГИПИ ЛКП)

Для получения пигментной двуокиси титана применяют концентраты, содержащие соединения ниобия, большая часть которого переходит в пигмент (до 10^{-2}%). Известно, что соединения ниобия влияют на цвет двуокиси титана [1].

В настоящее время для определения ниобия применяют спектральный метод анализа, точность которого зависит от качества эталонов для построения калибровочного графика. Стандартные образцы двуокиси титана для приготовления эталонов отсутствуют. Поэтому необходима разработка химического метода анализа, что и явилось целью предлагаемого исследования.

Определение <0,1% ниобия проводят фотометрическими методами в присутствии ксиленолового оранжевого [2], люмогаллиона ИРЕА [3], арсеназо 1 [4], антрацена хромфиолетового Б [5], 4-(2-пиридилазо)-резорцина [6—8], тихромина [9] и других реагентов [10]. Особенно сложным является определение ниобия в присутствии титана, так как происходит потеря химической индивидуальности ниобия. Поэтому большинство применяемых органических реактивов не позволяют определять ниобий на фоне титана и требуют разделения, что делает анализ длительным и трудоемким.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР) образует с ниобием окрашенное комплексное соединение с максимумом светопоглощения при 550 нм.

Проведение анализа в 1 н. растворе соляной кислоты в присутствии трилона Б повышает селективность реакции и дает возможность определять ниобий на фоне больших концентраций титана. Молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda_{опт}$ (540 нм) равен $\approx 3{,}5 \cdot 10^4$.

85. Westwood A. R. Polymer preprints, 1969, v. 10, № 1, p. 433—439.
86. Liepins R., Kearney C. J. Appl. Pol. Sci., 1971, v. 15, № 6, p. 1307—1316.
87. Mearns A. M. Thin Solid Films, 1969, № 3, p. 201—228.
88. Гильман А. Б., Колотыркин В. М., Туницкий Н. Н. «Химия высоких энергий», 1974, т. 5, № 4, с. 315—320.
89. Кондратьев В. Н. Свободный гидроксил. М., ГОНТИ, 1939. 136 с.
90. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., изд-во АН СССР, 1958. 688 с.
91. Тростянская Е. Б., Мымрин В. Н., Зубов В. П., Березовский В. В. Высокомол. соед., 1974, сер. А., в печати.
92. Vasile M. I., Smolinsky G. A. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, № 4, p. 451—455.
93. Thompson L. E., Smolinsky G. A. J. Apple. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 5, p. 1179—1190.
94. Liepins R., Sakaoku K. J. Apple. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 10, p. 2633—2645.
95. Осипов К. А., Ролманеев Г. Э. Осаждение пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков. М., «Наука», 1973. 84 с.
96. Катионная полимеризация. Под ред. П. Плеш. Пер. с англ. Под ред. С. С. Медведева, А. А. Арест-Якубовича. М., «Мир», 1966. 584 с.
97. Капцов Н. А., Электрические явления в газах и вакууме. М. — Л., Гостехиздат, 1947. 808 с.
98. Гильман А. Б., Колотыркин В. М., Туницкий Н. Н. «Кинетика и катализ», 1970, т. XI. с. 1267—1273.
99. Wendel C. T., Willey M. N. J. Polimer Sci., 1972, A1, v. 10, p. 1069—1077.
100. Bradley A. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1970, v. 9, № 7, p. 101—104.
101. Westwood A. F. Surface Coatings, 1970, v. 6, № 3, p. 98—100.
102. Lee S. M. Insulation/Circuis, 1971, v. 17, № 6, p. 33—36.
103. Sandford J. Iron Age Metalworkings International, 1964, v. 3, № 10, p. 13—18.
104. Stuart M. Nature, 1963, v. 199, p. 59—60.
105. Carbajal B. G. Trans. Met. Soc. AIME, 1966, v. 236, p. 364—372.
106. Ткачук Б. В., Марусий Н. Я., Лаурс Е. П. Высокомол. соед. 1973, сер. А, т. 15, № 9, с. 2046—2051.
107. Bradley A., Hammes I., Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 508, p. 773.
108. Ренне В. Т. Пленочные конденсаторы с органическим синтетическим диэлектриком. Л., «Энергия», 1971. 239 с.
109. Пат. США 3068510, 1959.
110. Пат. США 3069283, 1959.
111. Sandford J. Iron Age Metalworking International, 1965, v. 4, № 1, p. 22—32.
112. Stuart M. Proc. IEE, 1965, v. 112, № 8, p. 1614—1621.
113. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М., Перова Л. В. «Электронная техника», 1970, сер. 15, № 1, с. 88—90.
114. Англ. пат. 1106071, 1968.
115. Yusuda H., Lamase C. E. J. Apple. Polemer Sci., 1971, v. 15, p. 2277—2292.

Таблица 1

Взято Nb, мг	$\overline{X}$	n	Ошибка определения		$\varepsilon_{\alpha, к}$	Относительная погрешность среднего результата
			абсолютная, мг	%		
0,03	0,03	9	0	0	0,0013	4,3
0,05	0,048	5	0,002	4,0	0,0025	5,2
0,10	0,098	9	0,002	2,0	0,0019	1,9

Методика определения. 0,2 г TiO_2, предварительно высушенной до постоянной массы при 110 °С, взвешивают с точностью до 0,0002 г и помещают в фарфоровый тигель. В тигель добавляют 3 г пиросульфата калия и сплавляют при 800 °С в течение 30 мин. После этого плав выщелачивают 10 мл 25%-ного раствора тартрата аммония в тигле при слабом нагревании. Содержимое тигля переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают воды до общего объема раствора 60—70 мл и нагревают до кипения. Затем охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через фильтр «синяя лента». 10 мл фильтрата помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, приливают 6 мл 4 н. раствора соляной кислоты, 3 мл 5%-ного раствора трилона Б, 1 мл 0,15%-ного раствора ПАР, доводят до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность анализируемого и холостого растворов измеряют через 1 ч относительно воды на фотоколориметре ФЭК-56 с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 30 мм. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности анализируемого раствора. Используя найденные величины, определяют количество ниобия по калибровочному графику.

Результаты анализа рассчитывают по следующей формуле:

$$X = \frac{a \cdot 10 \cdot 100 \cdot 1,43}{G}$$

где X — содержание соединений ниобия в пересчете на пятиокись ниобия, %; a — количество ниобия, найденное по калибровочному графику, г; 10 — коэффициент разбавления раствора; 1,43—коэффициент пересчета ниобия на пятиокись ниобия; G — навеска двуокиси титана, г.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл приливают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл стандартного раствора* ниобия концентрацией 0,00001 г/мл, затем 1 мл 25%-ного раствора тартрата аммония и далее все реактивы в том порядке, как описано в методике определения. По полученным данным, предварительно вычтя из них результаты холостого опыта, строят калибровочный график.

* Стандартный раствор ниобия готовят путем растворения 0,1000 г металлического ниобия (стандартный образец 304) в концентрированной серной кислоте. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 10 г винной кислоты и доводят до метки водой. В 1 мл раствора 0,0001 г ниобия. Раствор, содержащий 0,00001 г ниобия в 1 мл, готовят соответствующим разбавлением исходного в день применения.

Точность предлагаемого метода проверяли методом добавок (табл. 1). Как видно из таблицы, ошибка метода не превышает 4,0%, что соответствует требованиям технического анализа.

Статистическая обработка результатов определения показала, что для доверительной вероятности 0,95 истинное значение содержания ниобия (μ) попадает в установленный доверительный интервал, то есть $\overline{X}—\mu$ меньше $\varepsilon_{a,k}$. Это свидетельствует о незначительной систематической ошибке. Относительная погрешность среднего результата не превышает 6%.

Предлагаемым методом найдено содержание ниобия в ряде отечественных образцов двуокиси титана (табл. 2).

Таблица 2

Образец TiO_2	$\overline{X}$	n	S_n	Относительная погрешность среднего результата
А-1				
образец 1	0,0416	5	0,0017	5,0
образец 2	0,0504	5	0,0010	2,0
Р-1				
образец 1	0,0450	5	0,0019	5,3
образец 2	0,0648	4	0,0013	3,4
ТСЭ-2	0,0106	5	0,0006	6,4

ЛИТЕРАТУРА

1. Хауфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Пер. с англ. Ч. I. М., Издатинлит, 1962. 416 с.
2. Елинсон С. В., Победина Л. И. Ж. аналит. хим., 1963, т. 18, с. 734—738.
3. Алимарин И. П., Хань Си-И, Вестник МГУ, сер. II, хим., 1964, № 2, с. 41—44.
4. Никитина Е. И. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 663—666.
5. Трамм Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., 1964, т. 30, с. 20—22.
6. Belcher R., Romanrichna T. T. West. Talanta, 1963, v. 10, p. 1013.
7. Кучмистая Г. И., Добкина Б. М., Елинсон С. В. Ж. аналит. хим., 1970, т. 25, № 4, с. 742—745.
8. Добкина Б. М., Кучмистая Г. И., Надеждина Г. Б. Ж. аналит. хим., 1972, т. 27, № 1, с. 194—196.
9. Басаргин Н. Н., Яковлев П. Я., Панарина Н. А., Онучина Г. В. Зав. лаб., 1971, т. 37, № 2, с. 143—146.
10. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М., «Наука», 1967, 349 с.

УДК (541.12.03+536.63+536.2):667.633.263.3

Определение физических и теплофизических констант некоторых синтетических смол и полупродуктов

Б. Н. БАСАРГИН, Т. Н. БАСАРГИНА, В. И. КАТАЛОВ, В. В. ХРОЛЕНОК

Целью описываемой работы явилось экспериментальное определение плотности, вязкости, теплоемкости, теплопроводности, т. пл. и т. кип. растворов смол и некоторых полупродуктов: 101-Л, 101-К, 326,241, Э-40, Э-41, Э-41р, Э-49, ЦГФ, Яррезин-Б, *п-трет*-бутилфенола (ПТБФ), дифенилолпропана (ДФП) и фенол-ацетоновой смеси с последующей математической обработкой экспериментальных данных и получением уравнений для расчета этих констант.

Ознакомившись [1—4] с методами определения указанных выше констант и испытав ряд сущест-

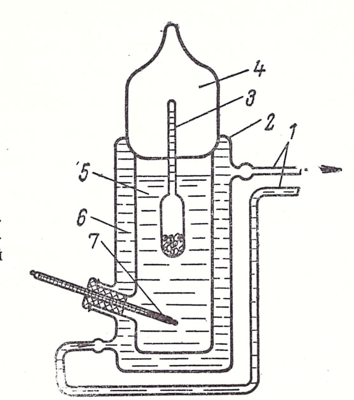


Рис. 1. Прибор для определения плотности растворов смол:
1 — резиновые шланги; *2* — термостатированный стакан; *3* — денсиметр; *4* — крышка; *5* — исследуемый раствор; *6* — вода; *7* — термометр.

вующих и созданных нами приборов, мы проводили определение:

— плотности растворов указанных веществ в созданном нами приборе с помощью прецесионных денсиметров;

— вязкости веществ и растворов вискозиметром Хепплера типа СН и ВН;

— т. кип. с помощью термометра сопротивления и автоматического самопишущего моста МСР1-05;

— теплоемкости растворов и веществ в специально созданной нами установке;

— теплопроводности веществ и растворов в установке, также разработанной и изготовленной нами.

Определение плотности растворов различных концентраций и температур проводили на приборе (рис. 1). В термостатированный стакан *2* заливается исследуемый раствор *5,* опускается прецезионный денсиметр *3,* и стакан закрывается притертой крышкой *4*. К резиновым шлангам *1* подключается насос термостата, на контактном термометре которого устанавливается заданная температура. Выдержав установку в рабочем режиме в течение 1 ч и убедившись, что показания термометра *7* совпадают с показаниями контрольного термометра термостата, фиксируем показания денсиметра (при термостатировании установки и проведении эксперимента крышка *4* должна быть закрыта во избежание испарения растворителя и образования пленки смолы на денсиметре).

На первой стадии математической обработки экспериментальных данных были получены графические зависимости плотности растворов от температуры для различных концентраций (от 20 до 80 вес. %) в интервале температур 20—50 °С. Дальнейшее изучение и анализ полученного графического материала позволили нам аппроксимировать зависимость плотности растворов смол ρ и веществ от концентраций C (дол. ед.) и температуры t уравнением вида:

$$\rho = C^m e^p - C^n e^{kt}$$

где e=2,718 — основание натуральных логарифмов; m, p, n, k — коэффициенты, определяемые экспериментально.

Для каждого вещества коэффициенты m, n, k, p вычислялись на основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов на ЭЦВМ (табл. 1).

Зависимость плотности фенол-ацетоновой смеси от температуры описывается достаточно точно следующим уравнением:

$$\rho_{см} = 1,004 - 8,6 \cdot 10^{-4}\, t, \text{ г/см}^3$$

Аналогичная зависимость для смеси кислот имеет вид:

$$\rho_{к\text{-}т} = 1,668 - 9,64 \cdot 10^{-5}\, t, \text{ г/см}^3$$

Определение коэффициента динамической вязкости. Вискозиметр Хепплера типа ВН полностью удовлетворяет всем требованиям и условиям измерения динамической вязкости растворов смол в интервале температур от —60 до +150 °С. В данной работе вязкость растворов смол определялась в интервале от +10 до +60 °С, так как выше 60 °С большинство растворителей изучаемых нами смол близки к кипению и начинающееся парообразование растворителя заметно искажает процесс падения шарика. Замеры проводились через каждые 5 °С в интервале концентраций от 20 до 100% (рис. 2).

Таблица 1

Продукт	Максимальный процент относительной ошибки	Коэффициенты			
		m	p	n	k
101-Л	±3	0,046284	—0,08295	—0,38568	—10,513
101-К	—5	0,065413	—0,066414	—0,081873	—6,3854
Э-40	—6	0,0053	—0,10165	—0,15208	—7,3825
Э-49	+0,6	0,076173	—0,029160	0,001052	—6,9682
Э-41	+0,5	0,11744	0,064264	—0,00343	—7,4225
ЦГФ	+0,5	0,12687	0,09404	1,2298	—5,9828
Яррезин-Б	+0,2	0,12386	0,02203	—0,2734	—7,4615
326	+0,1	0,19453	0,10477	—0,46656	—7,621
ПТБФ	+0,2	0,07856	—0,05082	—0,05339	—7,564
ДФП	—10	0,13	—0,0811	—0,20605	—8,9747

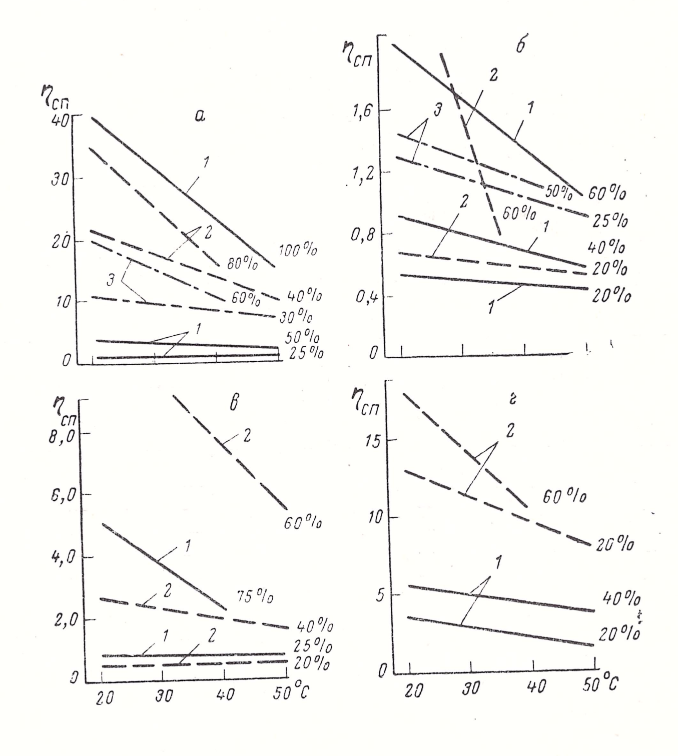


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов смол от концентрации и температуры:
а: *1* — ВБФС-4; *2* — Яррезин-Б; *3* — смола 326; *б:* *1* — ПТБФ; *2* — 101-л; *3* — 40; *в:* *1* — 101-К; *2* — ДФП; *г:* *1* — ЦГФ; *2* — Э-49.

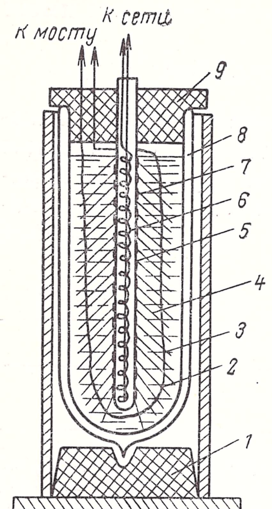


Рис. 3. Прибор для определения теплоемкости растворов смол:

1, 9 — корковая пробка; *2, 3* — термометр сопротивления; *4* — исследуемый раствор; *5, 7* — насадка; *6* — нагреватель; *8* — сосуд Дьюара.

Зависимость вязкости от температуры достаточно точно описывается уравнениями.

$$\eta = -0{,}834t + 48{,}85 \text{ (для смолы 241)}$$

$$\eta = -0{,}4875t + 15{,}57 \text{ (для фенол-ацетоновой смеси)}$$

$$\eta = -0{,}038t + 1{,}338 \text{ (для смеси кислот)}$$

Определение теплоемкости. Для определения теплоемкости растворов смол нами сконструирован специальный прибор (рис. 3). В сосуд Дьюара *8* заливается исследуемый раствор *4*, помещается нагреватель *6* с насадкой *5* и термометром сопротивления *2*. Установка помещается в воздушный термостат, поддерживающий во всех опытах температуру 30 °C.

Математическая обработка результатов эксперимента позволила аппроксимировать зависимость теплоемкости растворов смол c_p от концентрации C (вес. дол.) уравнением вида:

$$c_p = C^n e^k$$

где e — основание натуральных логарифмов; n, k— коэффициенты, определяемые экспериментально.

Значения n и k рассчитаны методом наименьших квадратов на ЭЦВМ и для исследованных смол приведены в таблице 2.

Таблица 2

Продукт	Коэффициенты		Продукт	Коэффициенты	
	n	к		n	к
101-Л	0,072102	—0,52898	Э-49	—0,32936	—1,1206
101-К	0,018366	—0,63276	ЦГФ	—0,165	—0,88057
326	—0,033952	—0,75466	Яррезин-Б	—0,02474	—0,66626
Э-40	—0,1742	—0,88397	ПТБФ	—0,3068	—1,0853
Э-41	—0,116	—0,7902	ДФП	—0,16376	—0,85107

Теплоемкость также была определена для некоторых продуктов в чистом виде:

	Теплоемкость, ккал/кг·град
241	0,559
Э-41Р	0,204
Фенол-ацетоновая смесь	0,494
Смесь кислот	0,46

Представленные уравнения и экспериментальные данные о теплоемкости справедливы в диапазоне температур 10—50 °C.

Определение коэффициента теплопроводности. Коэффициент теплопроводности растворов смол определяли на специально созданном для этой цели приборе (рис. 4). На керамическую трубочку *3* с диаметром $d=1{,}5$ и длиной $l=400$ мм наматывается спираль нагревателя *4*, а внутрь трубочки *3* помещается термометр сопротивления ($d=0{,}5$ мм). Нагревательная спираль с керамическим сердечником внутри помещается в стеклянную трубку *5* $d=3$ мм, которую вставляют в трубку *7* с отцентрированными и плотно подогнанными проходниками *10*. В зазор между трубками *5* и *7*, равный 1 мм, заливается исследуемый раствор. Трубка *7* неподвижно фиксируется в термостате *9* с помощью пробок *1*. Термостат подключен к наносу, который создает необходимый перепад температур на стенках трубок *5* и *7*. Прибор тарируется по веществу, для которого известен коэффициент теплопроводности.

Температура внешней поверхности слоя раствора и температура поверхности трубки *7* принимаются равными температуре термостатирующей воды, а температура внутренней поверхности слоя раствора — равной температуре на поверхности трубки нагревателя *5* и определяется термометром сопротивления *2*. Температура термостатированной воды была 20, 30, 40 и 50 °C.

Установка тарировалась по ацетону, воде и толуолу. Проверка прибора и определение коэффициента теплопроводности растворов смол λ_x осуществлялись по формуле:

$$\lambda_x = \lambda \left(\frac{t_{c'_x} - t_{c''}}{t_{c'} - t_{c''}} \right)$$

Были выполнены проверочные расчеты λ ацетона по толуолу и λ толуола по ацетону. В обоих случаях справочное значение λ совпадало с расчетным.

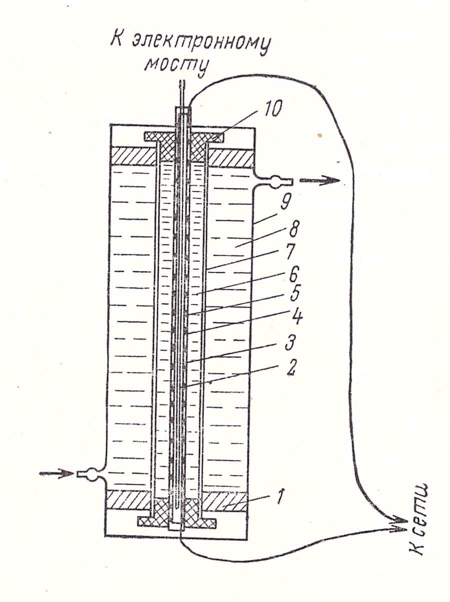


Рис. 4. Прибор для определения коэффициента теплопроводности растворов смол:

1 — пробки; *2* — термометр сопротивления; *3* — керамическая трубочка; *4* — спираль нагревателя; *5* — стеклянная трубка; *6* — исследуемый раствор; *7* — трубка; *8* — вода; *9* — термостат; *10* — проходники.

Математическая обработка экспериментальных данных позволила аппроксимировать зависимость коэффициента λ для растворов смол от концентрации уравнением вида:

$$\lambda = C^m e^p$$

где C — весовая концентрация смолы в растворе, дол. ед.; e=2,718 — основание натуральных логарифмов; m, p — коэффициенты, вычисленные методом наименьших квадратов на ЭЦВМ из данных эксперимента.

Для исследованных растворов смол коэффициенты m и p приведены в табл. 3.

Таблица 3

Продукт	Коэффициенты		Продукт	Коэффициенты	
	m	p		m	p
ЦГФ	—0,10578	—2,2209	326	0,092	—1,559
ПТБФ	0,077302	—1,7424	ДФП	0,07906	—1,7133
Э-40	—0,07774	—2,077	Яррезин-Б	0,08107	—2,0367

Значения λ, рассчитанные по предлагаемому уравнению, отличаются от опытных данных не более, чем на 0,5%.

Определение температуры кипения. Температуру кипения растворов смол определяли по общеизвестной методике. Концентрации растворов смол в опытах варьировали от 20 до 100%. Зависимость т. кип. растворов смол от концентрации была аппроксимирована уравнением вида:

$$\text{т. кип} = e^{\left[A - \frac{B}{K + C}\right]}$$

где e=2,718 — основание натуральных логарифмов; C — весовая концентрация смолы в растворе, дол. ед.; A, B, K — коэффициенты, вычисленные по методу наименьших квадратов с помощью ЭЦВМ по экспериментальным данным.

В табл. 4 приведены значения этих коэффициентов для изученных растворов смол.

Максимальная ошибка при расчете т. кип. по предложенному уравнению не превышает 2%. Нами

Таблица 4

Продукт	Коэффициенты		
	A	B	K
101-Л	3,7891	0,32378	—1,37
101-К	3,8744	0,17465	—1,1574
101-М	3,7919	0,31574	—1,3528
326	3,7082	0,58315	—1,8385
Э-40	3,9357	0,0914	—1,02
Э-41	3,9357	0,0914	—1,02
Э-49	3,927	0,11	—1,1221
ЦГФ	10,271	444,54	71,182
Яррезин-Б	3,7639	0,39643	—1,516
ПТБФ	3,6058	0,59751	—1,4242
ДФП	3,3981	0,88987	—1,4191

также определены $t_{кип}$ некоторых смол и веществ в чистом виде (100%): смола 241—112°С; Э-41 — 80°С; ДФП — 250°С; фенол-ацетоновая смесь — 97°С.

Определение температуры плавления проводили общепринятым методом капилляра:

	Т. пл., °С		Т. пл., °С
101-Л	55—75	ЦГФ	78—100
101-М	85—105	Яррезин-Б	80—110
326	55—70	ПТБФ	90—100
Э-41	57—63	ДФП	156
Э-49	95—105		

ЛИТЕРАТУРА

1. Осипова В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М., «Энергия», 1969. 438 с.
2. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М., «Энергия», 1969. 440 с.
3. «Приборы для измерения температуры и их проверка». Инструктивные материалы. М., «Машиностроение», 1965. 472 с.
4. Вейник А. И. Приближенный расчет процессов теплопроводности. М. — Л., Госэнергоиздат, 1959. 184 с.
5. Мартенск В. К. «Измерительная техника», 1966, № 5, с. 67—69.
6. Справочник химика. Т. 1—3. М. — Л., «Химия», 1964.
7. Карслоу Г. С. Теория теплопроводности. Пер. с англ. М., Гос. изд. технико-теоретической литературы, 1947.
8. Шальников А. И., Щеголев И. Ф. Температура и вещество. М., «Знание», 1963. 29 с.
9. Перри Д. Справочник инженера-химика. Т. 1, 2. М., «Химия», 1969.
10. Теплотехнический справочник. М., Госэнергоиздат, 1958. 672 с.

УДК 543.871:542.943.5:667.621.4

Определение общей ненасыщенности растительных масел и олифы методом озонирования

Т. А. ЕРМОЛАЕВА, И. В. ЛЮБОМИРОВА, Т. А. ПОЗДНЯК, Д. М. ЛИСИЦИН
(ГИПИ ЛКП, ИФХ АН СССР)

Одним из важных показателей качества растительных масел и жирных кислот является их общая ненасыщенность, которую обычно определяют иодометрическими или бромид-броматными методами и выражают иодными или бромными числами [1, т. 2, с. 272; 2, т. 1, с. 564]. Указанные методы не вполне удовлетворительны из-за недостаточной быстроты определения и точности.

Определение ненасыщенности органических соединений может быть проведено методом озонирования, который основан на способности озона количественно присоединять к двойной связи [3, 4].

Реакция протекает в несколько стадий и для простейших случаев может быть представлена следующей схемой:

$$R{-}\underset{|}{\overset{}{C}}H{=}\underset{|}{C}H{-}R + O_3 \xrightarrow{K_1} R{-}CH{-}CH{-}R \text{ (озонид: } C{-}O{-}O{-}O{-}C\text{)} \xrightarrow{K_2}$$

$$\longrightarrow R{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + {}^{-}OO{\overset{}{\underset{H}{>}}}C^{+}{-}R \longrightarrow R{-}HC{<}\overset{O-O}{\underset{O-O}{}}{>}CH{-}R$$

Поскольку константа скорости озонирования K_1 очень велика ($1 \cdot 10^{+5}$ моль/с), при содержании даже небольших количеств непредельного соединения в системе наблюдается полное поглощение озона.

Цель описываемой работы заключалась в определении ненасыщенности растительных масел и олифы методом озонирования на анализаторе двойных связей АДС-2, разработанном институтом химической физики АН СССР. В предлагаемой методике используется практически мгновенная скорость присоединения озона к двойной связи, способность озона поглощать в УФ области спектра и

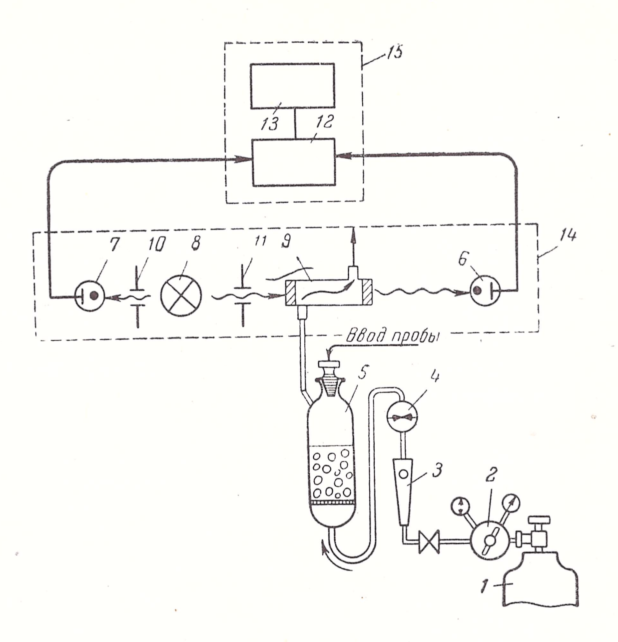


Рис. 2. Принципиальная схема АДС-2:

1 — баллон; *2* — редуктор; *3* — регулятор расхода кислорода; *4* — озонатор; *5* — реактор; *6, 7* — фотоэлементы; *8* — ртутная лампа; *9* — кювета; *10, 11* — диафрагмы: *12* — усилитель; *13* — потенциометр; *14* — ЛАТР; *15* — измерительный баллон с регистратором.

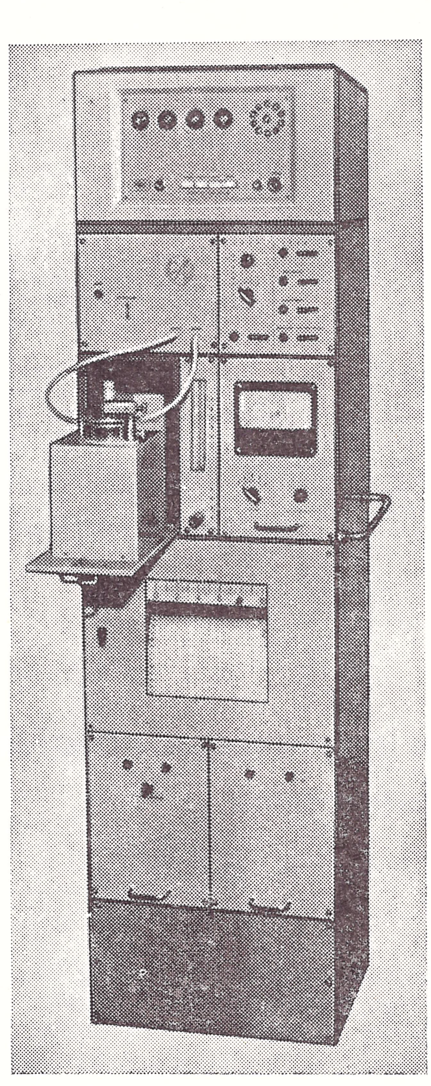


Рис. 1. Внешний вид анализатора двойных связей АДС-2.

возможность преобразования изменения концентрации озона на выходе из реактора в электрический сигнал.

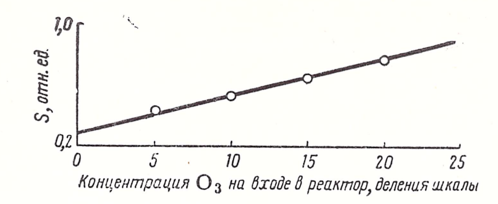
Описание анализатора двойных связей АДС-2. Анализатор, (рис. 1, 2) состоит из генератора озона, реактора, спектрофотометрического устройства, фотоумножителя и самописца. Кислород из баллона *1* через редуктор *2* и регулятор расхода кислорода *3* (состоит из вентиля тонкой регулировки и ротаметра) подается в электрический разрядный озонатор *4*. Озоно-кислородная смесь барботирует через анализируемый раствор, помещенный в реактор *5* с пористым дном. Далее газовая смесь поступает в проточную газовую кювету *9*. Измерения проводят в УФ области спектра на волне 2540 Å, соответствующей максимуму поглощения озона. В качестве источника УФ монохроматического света *8* используют медицинскую ртутную лампу ВРМ-1. Световой поток от лампы проходит через регулирующие диафрагмы *10* и *11* и попадает на фотоэлементы *6* и *7*, которые подключены к входу балансного усилителя постоянного тока *12*. Сигнал регистрируется на диаграммной ленте потенциометра *13* типа ПС1-02.

Максимум пропускания (верхний уровень), соответствующий отсутствию озона в системе, устанавливается щелью спектрофотометра при включенном озонаторе. Максимум поглощения (нижний уровень), соответствующий максимальной концентрации озона в системе, устанавливается изменением напряжения на озонаторе, включенном через ЛАТР *14*. Установка уровней на самописце (сначала верхнего, затем нижнего) производится при незаполненном реакторе.

После установки уровней в реактор, предварительно заполненный растворителем, вводится раствор анализируемой пробы. Газовая смесь барботирует через раствор пробы, и озон, расходуясь на присоединение к двойной связи, исчезает из системы. При этом самописец уходит вправо, до линии верхнего уровня, и находится там до появления озона в системе. С момента появления озона на выходе из реактора самописец отходит плавно влево до нулевой линии.

Точность количественного определения двойных связей на приборе АДС-2 и воспроизводимость результатов анализов зависят от режима работы прибора, т. е. от скорости подачи кислорода, регулируемой ротаметром, и концентрации озона, которая устанавливается напряжением на озонаторе.

Калибровку прибора проводили по раствору стильбена в четыреххлористом углероде марки «Apolda» (ГДР), не содержащем непредельные соединения в пределах чувствительности прибора ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Калибровочные графики приведены на рис. 3, *а* и 3, *б*. График 3, *а* построен при постоянном (7 л/ч) расходе кислорода, график 3, *б* — при постоянной на-



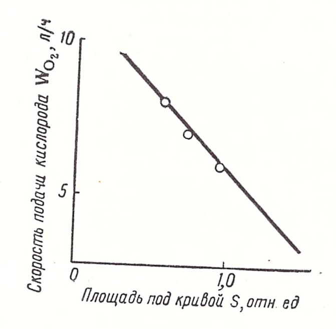


Рис. 3. Калибровочные графики зависимости от начальной концентрации озона (*а*) и скорости подачи кислорода (*б*).

чальной концентрации озона. Эталонный раствор вводили последовательно (при помощи шприца) в реактор, заполненный CCl_4, в количестве: 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 см^3, содержащих соответственно $0,41 \cdot 10^{-5}$; $0,82 \cdot 10^{-5}$; $1,23 \cdot 10^{-5}$ и $1,64 \cdot 10^{-5}$ молей двойных связей.

На диаграммной ленте потенциометра записывали кривые, площадь которых (регистрируемая цифровым интегратором в относительных единицах) увеличивается пропорционально количеству введенного непредельного соединения. На основании полученных данных строили калибровочный график зависимости площади под кривой (S регистрируется цифровым интегратором) от количества введенных молей двойных связей A.

Определение ненасыщенности растительных масел и натуральной олифы. В качестве объектов исследования были выбраны наиболее распространенные растительные масла, имеющие различное количество двойных связей: льняное, тунговое, касторовое, дегидратированное касторовое масла и натуральная олифа:

	Иодное число, г I/100 г масла	
	предлагаемым методом	по методу Гануса
Масла		
льняное	179,3	176,76
касторовое	97,7	84,10
тунговое	205,6	176,80
дегидратированное касторовое	155,3	143,19
Олифа натуральная	191,0	156,00

Растворителем служил четыреххлористый углерод марки Apolda (ГДР).

Навеску анализируемого масла ~0,1 г (с точностью до 0,0002 г) растворяли в 10 мл CCl_4 и полученный раствор в количестве 0,2 мл вводили в реактор шприцем типа «Рекорд». На диаграммной ленте получали кривые (рис. 4), площадь под которыми регистрировалась цифровым интегратором (в относительных единицах).

Расчет ненасыщенности масел производили по формуле:

$$Д = \frac{A \cdot 1000 V_0}{q V_1}$$

Д — количество двойных связей в образце, моль/кг; A — количество молей двойных связей, определяемое по калибровочному графику; V_0 — объем растворителя, израсходованного на приготовление раствора масла, мл; V_1 — объем введенной пробы, мл; q — точная навеска образца, г.

Ненасыщенность анализируемого масла x вычисляли по формуле:

$$x = \frac{ДM \cdot 100}{1000}$$

где M — средний мол. вес масла, г.

Для проверки воспроизводимости и точности метода для каждого образца проводили по 7—9 замеров и на основании полученных результатов рассчитывали среднее квадратичное отклонение от среднего значения (σ), а также погрешность метода [5, с. 41].

Необходимо отметить, что помимо приборной ошибки, вносимой в анализ, существует еще ошибка неточной дозировки раствора анализируемого масла при помощи шприца. Расчет показал, что эта ошибка составляет 3,4%.

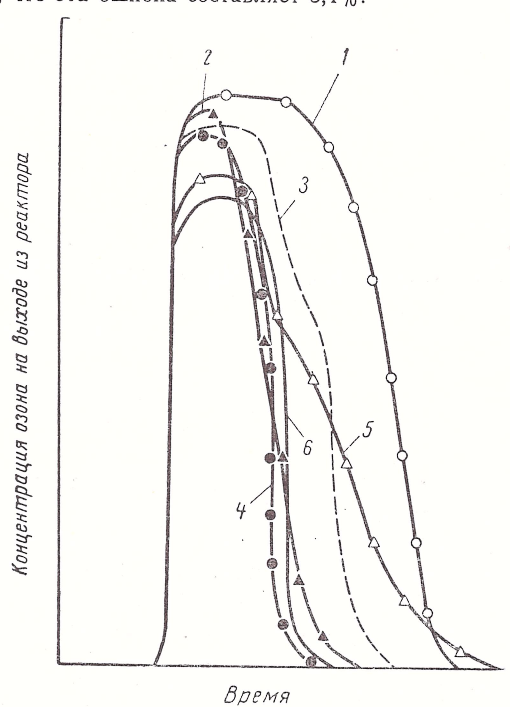


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения озона маслами и натуральной олифой:

1 — льняное масло; *2* — дегидратированное касторовое масло; *3* — натуральная олифа; *4* — касторовое масло; *5* — тунговое масло; *6* — стильбен.

Среднее квадратичное отклонение от среднего значения $\sigma = 0,120 \div 0,267$ и коэффициент вариации $\omega = 1,5 \div 4,5\%$ (см. таблицу), т. е. воспроизводимость и точность метода хорошие. Таким образом, ошибка прибора очень мала, что доказывается расчетом [5] коэффициента дисперсии $K_д$, причем по критерию «трех сигма» грубая ошибка (в данной серии замеров), зависящая от прибора, отсутствует, так как $K_д < 3$.

Статистическая обработка полученных результатов измерений [6] показала, что относительная погрешность метода не превышала 3,77% (см. таблицу).

Образец	N	σ	$n_{ср}$	ε_α	$\varepsilon_{отн}$
Льняное масло	7	0,267	7,0656	0,2469	3,49
Касторовое масло	8	0,174	3,8568	0,1454	3,77
Дегидратированное касторовое масло	9	0,185	6,1284	0,1423	2,32
Тунговое масло	9	0,199	8,0933	0,1529	1,89
Натуральная олифа	9	0,120	7,5480	0,0922	1,22
		$\sigma_{ср} = 0,189$			$\varepsilon_{отн}^{ср} = 2,54\%$

Примечание. Доверительный интервал $\alpha = 0,95$ и коэффициент нормирования t выбирали согласно [6, с. 244].

Таким образом, метод озонирования на приборе АДС-2 обеспечивает хорошую точность определения ненасыщенности в сравнении с известными методиками определения иодных чисел при гораздо меньших затратах времени (2—7 мин) и реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., «Химия», 1967. 1032 с.
2. «Аналитическая химия полимеров». Под ред. Г. Клайна. М., Издатинлит, 1963.
3. Unoar J. S., Lutz J. A. Rubb. Chem. Technol., 1961, v. 34, p. 205.
4. Gellinek H. J., Burkhart A. Angew. Macromol. Chem., 1969, v. 7, № 83, p. 101.
5. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. М., Физматгиз, 1962. 369 с.
6. Булатов М. И., Калинкин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Ч. III. М., «Химия», 1972. 1037 с.

УДК 668.026.3:62-492.2:678.017

Методы исследования физико-химических свойств покрытий из порошковых красок

С. В. ЯКУБОВИЧ, Н. Л. МАСЛЕННИКОВА, Ф. М. СМЕХОВ

Ранее [1] нами были систематизированы методы исследования физико-химических свойств порошковых красок. Настоящее сообщение посвящено краткому изложению методов, применяемых в ГИПИ ЛКП для характеристики свойств покрытий, получаемых из порошковых красок (ППк). Ряд показателей таких покрытий измеряется с помощью гостированных методов, используемых для оценки качества покрытий на основе традиционных жидких лакокрасочных материалов. В статье излагаются особенности этих методов, обусловленные спецификой нанесения и формирования «сухих» красок. Кроме того, для исследования свойств ППк нами применяются и другие методы, которые будут описаны ниже.

Прочность пленок при изгибе [2, с. 253; 3]. Как известно, стандартная шкала гибкости (эластичности) ШГ представляет собой набор из 6 стержней с диаметром от 1 до 20 мм. Особенности состава порошковых красок и условий пленкообразования из расплава иногда приводят к получению покрытий с пониженной эластичностью.

Для корректировки рецептур и режимов формирования таких покрытий возникает необходимость использования шкалы гибкости с более широким набором стержней. Поэтому шкала ШГ была дополнена стержнями с диаметром от 25 до 100 мм через каждые 5 мм. Вторая особенность заключается в размерах используемых подложек: порошковые краски наносятся на пластины из черной жести размером 140×20 мм, толщиной 0,2—0,3 мм.

Испытания проводятся в соответствии с ГОСТ 5806—53.

Прочность пленок при растяжении и при ударе. Для ППк прочность пленок при растяжении и при ударе измеряют в соответствии с ГОСТ 5628—51 и ГОСТ 4765—59.

Твердость ППк определяется на маятниковом приборе с электротермостатированием МЭ-3. В качестве подложки используется ровная стальная пластина из кузовной стали толщиной 0,8—1,0 мм, размером 120×90 мм. Предварительно прибор проверяют с помощью такой же металлической пластины. Дальнейшее определение твердости производится в соответствии с ГОСТ 5233—67.

Адгезия ППк определяется путем измерения усилия, требуемого для отслаивания мягкой металлической подложки (фольги) от пленки [4], согласно ГОСТ 15140—69, который разработан в ГИПИ ЛКП. В связи с тем что из термореактивных порошковых красок в большинстве случаев образуются жесткие нехрупкие пленки, подобные образцы предварительно можно не армировать стеклотканью.

Внутренние напряжения ($\sigma_в$) покрытий, возникающие при их формировании и эксплуатации вследствие усадки пленки и различия коэффициентов линейного расширения пленки и подложки [5], измеряются нами консольным методом. Он основан на определении отклонения от первоначального положения свободного конца консольно закрепленной металлической пластины с покрытием.

Перед нанесением порошковой краски электростатическим распылителем необходимо закрыть алюминиевой фольгой обратную сторону подложки и нижнюю базовую пластину, относительно которой ведется отсчет отклонения. После нанесения краски фольга осторожно удаляется, а все замеры и расчеты производятся в соответствии с ГОСТ 13036—67 (разработан в ГИПИ ЛКП).

Исследования показали, что для моделирования поведения ППк при эксплуатации важно определять не только величину $\sigma_в$, возникающих при формировании покрытий, но и их температурную зависимость.

Деформационно-прочностные свойства. При исследовании механических свойств испытания ППк на металлической подложке дополняются изучением деформационно-прочностных свойств свободных пленок. С этой целью используются разрывные машины — динамометр типа «Шоппер» и «Поляни», которые обладают широким набором скоростей де-

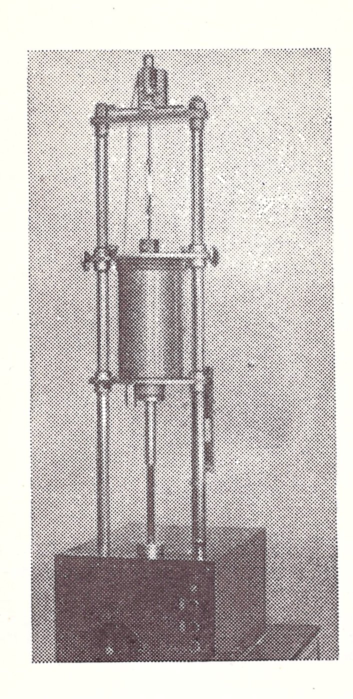


Рис. 1. Универсальный динамометр.

формации от 0,01 до 100 мм/мин. Разрывное усилие измеряют с помощью тензометрической схемы с регистрацией деформационной кривой на самопишущем потенциометре.

На рис. 1 показан общий вид универсального динамометра для испытания пленочных лакокрасочных материалов на растяжение и определения адгезии методом отслаивания (конструкция ГИПИ ЛКП). Диапазоны испытательных нагрузок: 0—1; 0—2,5; 0—5 и 0—10 кгс; точность измерения усилий 1%. Замеры можно проводить в интервале температур —70 — +350 °С как в воздушной атмосфере, так и в различных химических средах.

Эти особенности позволяют более полно оценить влияние состава порошковых композиций, параметров формирования, а также поведение покрытия в возможных условиях эксплуатации.

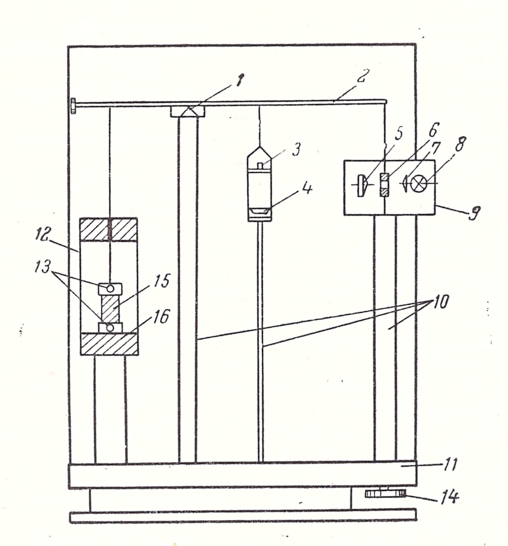


Рис. 2. Принципиальная схема прибора для определения термомеханических свойств свободных пленок:

1 — опорная призма; *2* — коромысло; *3* — нагрузка, уравновешивающая натяжение пленки; *4* — рабочая нагрузка; *5* — фотоэлемент; *6* — шторка с отверстием; *7* — линза; *8* — лампочка; *9* — кожух; *10* — опоры; *11* — станина; *12* — термостат; *13* — зажимы; *14* — установочный винт; *15* — образец; *16* — термопара.

Термомеханические свойства. На рис. 2 приведена принципиальная схема полуавтоматического прибора [6] выполненного на базе технических весов (типа динамометрических весов В. А. Каргина). Специальное автоматическое устройство обеспечивает периодическое приложение к образцу растягивающей нагрузки (0,8—4,0 кгс/см^2) в течение 10 с. Отсчет деформации пленки производится с помощью фотоэлектрической системы. Величина деформации и температура пленки фиксируются одновременно на двухкоординатном самопишущем приборе. Диапазон рабочих температур 20—150 °С.

Использование термомеханического метода позволяет оценить влияние пластифицирующих агентов, степени наполнения порошковой композиции, густоты пространственной сетки в отвержденном покрытии [7, 8] и других факторов. С этой целью сравниваются значения температуры размягчения ($T_р$) и условно-равновесного модуля (E_{10}) образцов пространственных полимеров. Значение E_{10} (время действия растягивающей нагрузки — 10 с) определяется по величине деформации выше $T_р$, отнесенной к постоянной удельной нагрузке.

Например, при выборе режима формирования ППк на основе эпоксидных смол при 180 °С было установлено, что значения $T_р$ и E_{10} пленок увеличиваются с продолжительностью их выдержки при указанной температуре [9]. Вместе с тем, методом дифференциального термического анализа (ДТА) обнаружен сдвиг области изменения теплоемкости, связанный с расстекловыванием полимера, в сторону более высоких температур. Все это согласуется с результатами экстракции пленок и однозначно свидетельствует об увеличении густоты пространственной сетки.

Так как ППк находят все более широкое применение в электронной и радиотехнической промышленности, нами проводятся исследования их диэлектрических характеристик в широком интервале частот и температур. При этом контролируется изменение диэлектрической проницаемости (ε'), тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и удельного объемного сопротивления (δ_v) как в исходном состоянии, так и после выдержки образцов во влажной камере, климатических камерах или после термостарения. Эти показатели определяют в соответствии с ГОСТ 6433.1—71 — ГОСТ 6433.4—71, используя серийно выпускаемые приборы резонансного или мостового типа (для ε' и $\operatorname{tg} \delta$) и электрометры (для δ_v), а также ряд электродных устройств, разработанных в ГИПИ ЛКП [10], одно из которых представлено на рис. 3.

Двухэлектродная микрометрическая ячейка позволяет испытывать образцы толщиной от 0,1 до 10 мм, в том числе покрытия на металлической подложке в интервале температур 20—200 °С и в диапазоне частот от 1 до 10^6 Гц. Конструкция ячейки обеспечивает плоскопараллельность электродов, что повышает точность определения.

Исследование диэлектрических характеристик ППк в широком интервале частот и температур позволяет оценить изменение густоты пространственной сетки для термореактивных систем (эпоксидных, акриловых, полиэфирных порошковых красок), пластифицирующий эффект, достигаемый при вве-

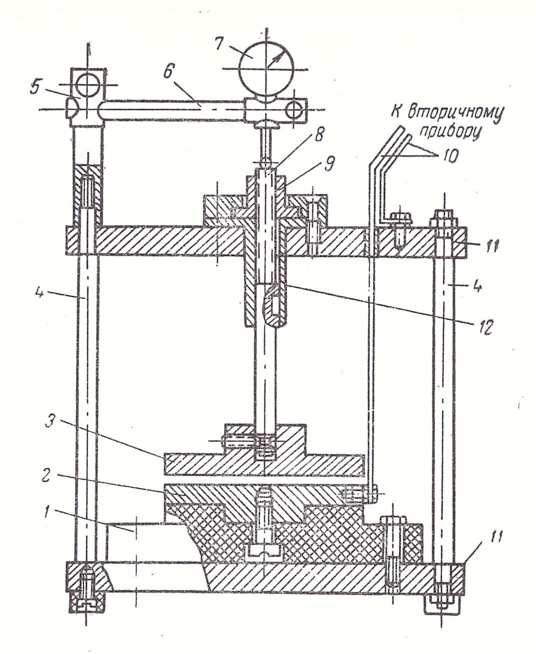


Рис. 3. Принципиальная схема электродного устройства для измерения диэлектрических характеристик:

1 — электроизолятор; *2* — измерительный электрод; *3* — высоковольтный электрод; *4* — вертикальные стойки; *5* — стержень кронштейна; *6* — лапка; *7* — индикатор часового типа для контроля толщины образца; *8* — шток; *9* — гайка; *10* — электровыводы; *11* — плоскопараллельные пластины; *12* — втулка.

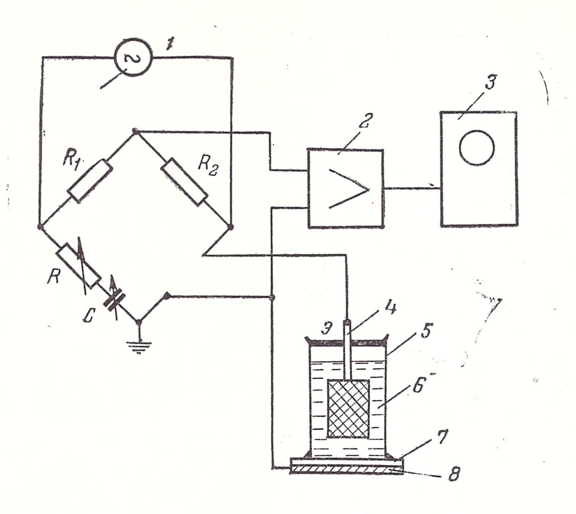


Рис. 4. Принципиальная схема установки для определения защитно-диффузионных свойств покрытий емкостно-омическим методом:

1 — генератор; *2* — усилитель; *3* — индикатор равновесия моста; *4* — платиновый электрод; *5* — стеклянный стакан; *6* — электролит; *7* — испытуемое покрытие; *8* — металлическая подложка.

дении тех или других низкомолекулярных добавок или полимерных модификаторов.

Защитно-диффузионные свойства исследуются электрохимическими методами, в частности емкостно-омическим методом измерения емкости C и сопротивления R покрытия на металлической подложке при контакте с электролитом [11]. Эти исследования в ГИПИ ЛКП проводятся с помощью серийно выпускаемого моста переменного тока типа Р568, модернизированного с целью повышения его входного сопротивления с 12 кОм до 10 МОм, что позволяет испытывать толстослойные ППк.

Принципиальная схема установки для таких измерений приведена на рис. 4. Определение кинетики изменения R и C системы «металл — пленка — электролит» производится в интервале частот 500 Гц — 20 кГц при последовательной схеме замещения R_x и C_x образца. Абсолютные значения и частотная зависимость сопротивления позволяют судить о проницаемости пленки для воды и ионов электролита, а емкости — о ее сорбционной способности (набухании) [12, 13].

Химическая и антикоррозионная стойкость. Для определения этих свойств порошковую краску наносят на пластины из кузовной стали или на металлические стержни сигарообразной формы [14]. После отверждения покрытий края пластины и дефектные участки перекрывают специальной битумной замазкой или эмалью ЭП-525 и через 5 сут выдержки на воздухе образцы опускают в агрессивные среды.

Контроль за состоянием пленки и металла под ней осуществляется визуально через определенные промежутки времени. Испытания в кипящих растворах проводятся с помощью специальных стеклянных цилиндров с пришлифованными крышками, снабженных обратным холодильником. Устойчивость ППк в аппарате искусственной погоды, камере солевого тумана и влажной камере определяют в соответствии с РТМ 35—61.

Применение вышеописанных методов позволяет охарактеризовать качество ППк и изучить влияние на их свойства различных внешних воздействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якубович С. В. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 5, с.
2. Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М., Госхимиздат, 1952. 480 с.
3. Bullivant T. G. Pigment, resin technol., 1972, v. 1, № 10, p. 28—30.
4. Якубович С. В. и др. В кн.: «Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе». Ч. 2. ЛДНТП, 1967, с. 70—84.
5. Кулагин Ю. М. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 5, с. 45—47.
6. Мальцев К. В. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 1, с. 46—48.
7. Holda E. M. J. Paint Technol., 1972, v. 44, № 570, p. 75—82.
8. Чернин И. З., Смехов Ф. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 4, с. 27—29.
9. Якубович С. В. и др. В кн.: «Достижения в производстве порошковых полимерных материалов и покрытий на их основе». ЛДНТП, 1973, с. 89—93.
10. Смехов Ф. М., Ницберг Л. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 6, с. 49—53.
11. Розенфельд И. Л., Бурьяненко В. Н., Жигалова К. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 3, с. 62—65.
12. Ницберг Л. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 5, с. 35—43.
13. Розенфельд И. Л., Бурьяненко В. Н., Жигалова К. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 5, с. 52—56.
14. Am. Paint J. Conveution Daily, 1969, v. 54, № 20, p. 37—39.

УДК 667.637:699.81

Метод определения огнестойкости лакокрасочных покрытий

Э. И. КИРИЛЕНКО, М. М. ГОЛЬДБЕРГ, Л. В. АРИСТОВСКАЯ, Б. Б. СЕРКОВ*
(ГИПИ ЛКП, МАТИ им. К. Э. Циолковского)

Большое значение при определении огнестойкости лакокрасочных покрытий имеет выбор таких методов испытаний, которые позволяют достаточно точно и объективно оценить это свойство.

Изучение разных методов целесообразно производить на материалах с заведомо повышенной огнестойкостью. Выбор их осуществлялся с учетом следующих соображений.

Полагают [1], что фосфорсодержащие вещества в процессе загорания деструктируют до метафосфорной кислоты, которая, полимеризуясь, защищает поверхность лаковой пленки от огня, или выделяется окись фосфора, способствующая самозатуханию лакового покрытия (Пк). Галогенпроизводные соединения, загораясь, выделяют галоидводород, который диссоциирует, поглощая тепло, соответствующее энергии связи углерод—галоид [2].

Поэтому объектом для испытаний были избраны Пк на основе фосфорсодержащих смол — резорцинотриметиленфосфиноксидной смолы, отвержденной фурфуролом — РОФ (содержание фосфора 2,2—2,5%, кислотное число 9—10 мг КОН/г, температура размягчения 68 °С) и форильной смолы, полученной на основе хлорокиси фосфора и дифенилолпропана (содержание фосфора 7,6%, кислотное число 22 мг КОН). Параллельно исследовались Пк на основе резорцино-фурфурольной смолы — РФ (вязкость 30%-ного раствора в бутиловом спирте 16—18 сСт, кислотное число 2—3 мг КОН/г), бакелитового лака (ГОСТ 901—56, марка А), фенольных смол (ФПФ или К-212-01), модифицированных эпоксидной смолой (лак ЭП-541) или поливинилбутиралем и моноглицеридами льняного масла (лак ВЛ-51).

В лаки на основе смол РОФ и РФ вводили пластификаторы — бутадиен-нитрильный каучук СКН-40 или дифенил-*п*-третичный бутилфенилфосфат. В некоторые составы входили совол или хлорпарафин с целью выяснения добавочного влияния галогенсодержащих соединений, отличающихся по механизму огнезащитного действия от фосфорсодержащих веществ.

Для оценки огнестойкости помимо стандартного метода — измерения длины сгоревшей части Пк, нанесенного на полоску алюминиевой фольги и подожженного пламенем спиртовой горелки (так называемой длины затухания), были использованы методы определения «кислородного индекса» и температуры воспламенения.

Метод определения «кислородного индекса», или метод «свечи», был впервые применен [3] при изучении горения углеводородных топлив и детально разработан Мартином [4] для исследования горючести пластмасс, волокон и свободных пленок. «Кислородный индекс» по методике Мартина определялся как предельное содержание кислорода в двухкомпонентной атмосфере (кислород+азот), при котором возможно устойчивое горение испытуемого материала; по нашей методике — как предельное содержание кислорода, при котором происходит самозатухание материала, т. е. самопроизвольное гашение пламени при удалении источника воспламенения.

При использовании метода «кислородного индекса» для оценки огнестойкости Пк образцы готовили следующим образом. Лакокрасочный материал наносили наливом на алюминиевую фольгу М (ГОСТ 618—62, рулонная), которую предварительно натягивали на стеклянную пластинку размером 90×120 мм (ГОСТ 683—52 на фотостекло форматное), выравнивали и обезжиривали. Сушку первого слоя производили в соответствии с техническими условиями (в случае серийно выпускаемых материалов) или по специально разработанному режиму. После нанесения второго слоя на него накладывали стеклоткань толщиной 0,04—0,06 мм (ГОСТ 8481—61), предварительно отожженную при 350 °С в течение 30 мин. На стеклоткань, плотно прижатую к фольге, наносили кистью лакокрасочный материал и сушили вновь — сначала при атмосферном давлении (для Пк на основе смол РОФ и РФ температура сушки 180 °С со ступенчатым подъемом, для остальных — по ТУ), а затем при разрежении 10 мм рт. ст. до полного удаления растворителя, содержащегося в пленке. Высушенный образец снимали с пластинки, разрезали на полоски размером 120×10 мм, отслаивали алюминиевую фольгу от армированной лакокрасочной пленки и замеряли толщину Пк не менее, чем на двух участках поверхности образца. Толщина образца должна быть в пределах 130—140 мкм.

Такие же образцы применялись для определения температуры воспламенения.

Установка для оценки огнестойкости по «кислородному индексу» (см. рисунок) представляет собой трубку *7* из стекла «пирекс» диаметром 80, длиной 600 мм. Газы для приготовления рабочей смеси (кислород и азот) подаются из баллонов через ресиверы *3* к регулятору *4*, после чего смешиваются в специальной насадке и через слои пластмассовых шариков поступают в трубу. Расход газов замеряют с помощью ротаметров *5* с точностью ±0,1 л/мин.

Испытуемый образец *6* закрепляли в специальном устройстве и помещали в центре трубы в вертикальном положении в нескольких сантиметрах от ее нижнего края. При экспериментах расход газовой смеси был постоянным — 10—12 л/мин, что соответствует скорости потока 3,3—4 см/с. Предварительно было выяснено, что «кислородный индекс» самозатухания ($К.И_{с.з}$) практически не зависит от скорости потока в интервале 3—5 см/с.

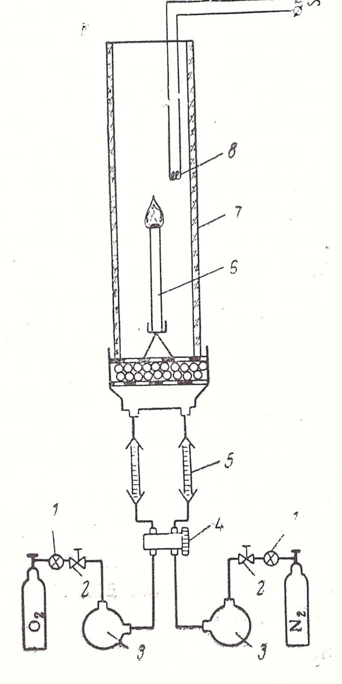


Схема установки для определения «кислородного индекса»:
1 — редуктор; *2* — кран; *3* — ресивер; *4* — регулятор расхода; *5* — ротаметр; *6* — образец; *7* — стеклянная трубка; *8* — электроспираль.

* В экспериментальной работе принимала участие Е. Н. Стацевич.

Характеристика горючести лакокрасочных покрытий, определенная различными методами***

Номер покрытия	Материал покрытия	Содержание в покрытии, вес %		К. $И^{*}_{с.з}$	Длина сгоревшей части**, мм	Пламеустойчивость покрытий на воздухе	Температура воспламенения, °С
		фосфора	хлора				
1	РОФ	2,4	—	37,6 / 37—39	36 / 35—38	Тлеет	571
2	РФ	—	—	23,3 / 23—25	33 / 29—42	Тлеет	526
3	Бакелитовый лак	—	—	27,8 / 27—29	51,6 / 50—55	Вспыхивает	519
4	РОФ+10% СКН-40	2,18	—	32,6 / 32—34	32 / 32—32	Тлеет	499
5	РФ+10% СКН-40	—	—	23 / 23—23			472
6	РОФ+форильная смола	3,21	—	30,8 / 30,8—30,8	34	Тлеет	630
7	РОФ+дифенил-*n*-третичный бутилфенилфосфат	3,2	—	31,6 / 31,6—31,6			614
8	РОФ+10% совола	2,2	3,6	30,8 / 30,8—30,8	23	Тлеет	493
9	Бакелитовый лак + 10% совола	—	3,6	30,8 / 30,8—30,8	35	Вспыхивает	505
10	Бакелитовый лак+10% хлорпарафина	—	3,6	31 / 31—31	35 / 30—38	Горит	511
11	РОФ+дифенил-*n*-третичный бутилфенилфосфат+совол	2,88	0,42	30,8 / 30—31			585
12	Лак ВЛ-51	—	—	21 / 20—21	65 / 60—75	Горит	
13	Лак ЭП-541	—	—	21 / 21—21	69 / 67—71	»	

* Средний показатель 5 испытаний.
** Средний показатель 3 испытаний.
*** Пустые графы означают отсутствие данных.

С помощью регулировочных редукторов *1* и кранов *2* устанавливали расход кислорода и азота, после чего образец поджигали с верхнего торца электрической спиралью *8*. Если образец не воспламенялся, увеличивали содержание кислорода в потоке, если воспламенялся — поджигающее устройство убирали и некоторое время наблюдали за процессом горения. Затем с помощью регулятора расхода плавно уменьшали содержание кислорода с таким расчетом, чтобы сохранилось постоянство суммарного расхода газов. Постепенно уменьшая расход кислорода, определяли состав смеси, при котором происходило самозатухание образца, после чего вычисляли «кислородный индекс» по формуле:

$$К.И_{с.з} = \frac{Q[O_2]}{Q[O_2] + Q[N_2]} \cdot 100$$

где $Q[O_2]$ — расход кислорода; $Q[N_2]$ — расход азота.

Итак, «кислородный индекс» представляет собой содержание кислорода (%) в смеси с инертным газом, при котором происходит самозатухание горящего Пк. Так, если $К.И_{с.з} \leqslant 21$, это значит, что Пк горит на воздухе, если >21, то на воздухе оно не загорается. Чем выше $К.И_{с.з}$, тем более огнестойко покрытие.

Температура воспламенения пленки Пк в чистом кислороде является только дополнительной характеристикой огнестойкости материала, особенно полезной при выборе одного материала из нескольких, имеющих близкие значения $К.И_{с.з}$.

Установка для определения температуры воспламенения, использованная в данной работе, описана ранее [5]. Она оборудована устройством для продувки газом (в частности, кислородом). Воспламенение образца фиксируется с помощью фотоэлемента по вспышке. Перед началом эксперимента сосуд продувается кислородом, затем нагревается до заданной температуры и устанавливается постоянный расход кислорода (выбирается из условий получения минимальной температуры воспламенения).

Образец Пк размером 10×10 мм и массой 3,0 г помещают в металлическую корзиночку из нержавеющей стали и быстро вводят в сосуд через специальное отверстие, которое затем автоматически перекрывается пыжом на стержне, чтобы не происходило чрезмерной утечки продуктов термического разложения из реакционного сосуда.

Искомой является минимальная температура, при которой происходит воспламенение испытуемого образца.

Оборудование, механизация и автоматизация

УДК 667.661.23

Потери на туманообразование при пневматическом распылении краски

В. Л. ГОЦ, Л. М. САХАРОВА, В. А. ГОРБУШИН
(НПО «Лакокраспокрытие»)

Практика применения окраски пневматическим распылением показывает, что этот способ характеризуется высокой величиной потерь лакокрасочного материала, доходящей в ряде случаев до 60—70%. Обычно эти потери (П) отождествляют с потерями краски на туманообразование и считают, что поскольку они связаны с сущностью способа, то вряд ли возможно их значительное уменьшение.

Известно, что П при окраске изделий способами распыления, в частности пневматическим, складываются из двух составляющих — потерь на туманообразование и так называемых «потерь за контур» изделия. С целью повышения эффективности способа весьма важно исследовать структуру действительных П на туманообразование и влияние на них технологического режима работы краскораспылителя.

Потери на туманообразование слагаются из определенного количества частиц материала, не долетающих до поверхности и уносимых струей сжатого воздуха. Величина этих П состоит из П сухого остатка (т. е. фактических П материала) и летучей части (т. е. той части краски, которая запланированно теряется независимо от того, попала она на поверхность или нет).

Согласно ГОСТ 7385—74* потери распыляемого материала на туманообразование q определяются

* ГОСТ 7385—74. Краскораспылители ручные пневматические.

Экспериментально установлено (см. таблицу), что разброс данных огнестойкости, определенной по К. И$_{\text{с.з}}$, невелик — не превышает 5—6%, а по методу длины сгоревшей части доходит до 30—40% (в знаменателе в соответствующих графах таблицы показаны крайние значения замеров). Да и включение обуглившегося участка поверхности в длину сгоревшей части образца не всегда правомерно, поскольку не всегда обугливание сопровождается горением.

Эти данные, подтвержденные оценкой огнестойкости значительного числа лакокрасочных материалов (см. табл.), убедительно доказывают бо́льшие объективность и точность метода К. И$_{\text{с.з}}$ по сравнению со стандартным. Как уже отмечалось, температура воспламенения может в ряде случаев служить дополнительной характеристикой огнестойкости материала.

Используя результаты измерений, приведенные в таблице, можно заключить, что фосфор, входящий в структуру пленкообразующего в виде фосфиноксидных звеньев, придает Пк негорючесть на воздухе (Пк № 1, 4). Введение в состав пленкообразующего форильной смолы или дифенил-n-третичного бутилфенилфосфата, в которых атом фосфора соединен с углеродом кислородным мостиком, несколько понижает значение К. И$_{\text{с.з}}$ и повышает температуру воспламенения (Пк № 6, 7 и 11), а присутствие хлорсодержащего вещества (Пк № 8) — не оказывает большого влияния на эти показатели. Температура воспламенения особенно резко возрастает в том случае, когда Пк содержит повышенное количество фосфорсодержащих звеньев (Пк № 6) или фосфорсодержащие добавки (Пк № 7).

Покрытия, не содержащие фосфора (Пк № 2, 3, 5, 12, 13) имеют значительно более низкую огнестойкость: К. И$_{\text{с.з}}$ 21—27,8. Введение галогенсодержащих соединений в эти материалы (Пк № 9, 10) повышают К. И$_{\text{с.з}}$ до 30,8—31.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В. И., Сапогова Л. А., Спасский С. С. Пласт. массы, 1969, № 10, с. 40—43.
2. Krämer H. Chem. Ind., 1966, v. 18, № 4, p. 210—212.
3. Simmons H. G. e. a. Combustion a. Flame, 1957, № 1, p. 155—157.
4. Martin F. G. Combustion a. Flame, 1968, № 12, p. 125—127.
5. Серков Б. Б., Абдуралимов Н. М., Григорьев В. М., Янтовский С. А. В кн.: Процессы горения и проблемы тушения пожаров. Материалы III Всесоюзной научно-технической конференции. М., ВНИИПО, 1973, с. 183—185.

по формуле:

$$q = \frac{(Q - Q_1) - Q_2}{Q - Q_1} \cdot 100, \ \% \qquad (1)$$

где Q — масса краскораспылителя со стаканчиком до распыления; Q_1 — то же после распыления; Q_2 — масса распыленного материала на лотке.

В качестве эталонной распыляемой жидкости используется водный раствор глицерина, не имеющий летучей части. Этот выбор объясняется тем, что при распылении реальных лакокрасочных материалов величина П на туманообразование значительно изменяется в зависимости от состава летучей части, несмотря на одинаковые удельный расход воздуха и его давление, вязкость материала и расстояние до окрашиваемой поверхности.

Можно предположить, что в полидисперсном облаке распыленного лакокрасочного материала летучая часть в большей степени испаряется, а также уносится с воздухом, не достигая поверхности. Поэтому в общей величине П на туманообразование сухого остатка (с. о.) меньше, чем его содержится в краске рабочей вязкости, а летучей части — больше. Эксперименты показали, что с. о. сырого слоя, взятого с подложки сразу же после нанесения, на 10—15% отличается от с. о. лакокрасочного материала рабочей вязкости.

Фактические П краски на туманообразование (без учета П летучей части) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(Q - Q_1)\,x - Q_2 x_0}{(Q - Q_1)\,x} \qquad (2)$$

где x — с. о. лакокрасочного материала рабочей вязкости; x_0 — с. о. сырого слоя на подложке.

Определяли составляющие П на туманообразование эмали ПФ-133 черной при различных технологических параметрах работы распылителя КРУ-1; при этом использовали формулы (1) и (2). Эмаль наносили на предварительно взвешенный образец из алюминиевой фольги толщиной 0,08 мм и размерами 450×1000 мм (т. е. больше ширины отпечатка факела). Производительность распылителя менялась путем изменения числа оборотов шестеренчатого насоса. На этой же эмали проверяли влияние на П расстояния от распылителя до окрашиваемой поверхности. Для определения П у лакокрасочных материалов разных типов распыляли эмали марок ХВ-16, НЦ-11, ПФ-223 и ФЛ-045.

Во всех опытах* рабочая вязкость эмали была 20 с по ВЗ-4, с. о. эмали ПФ-223 рабочей вязкости — 36,1%, давление на распыление 2 кгс/см² (выбрано как оптимальное из таблицы).

Данные экспериментов приведены в таблице, из которой видно, что величина П в зависимости от производительности распылителя меняется от 12 до 31%, если ее рассчитать по методике ГОСТ, а фактически — от 4 до 18%. Такая же большая разница при определении П этими двумя методами наблюдается и в других случаях, приведенных в таблице.

* Во всех случаях цифра замера — средняя из 5 опытов.

Потери краски на туманообразование в зависимости от различных факторов

Факторы	Масса израсходованной эмали рабочей вязкости, г	Масса эмали на подложке, г	Сухой остаток эмали рабочей вязкости, %	Сухой остаток на подложке, %	Потери, рассчитанные по формуле (1)	Потери, рассчитанные по формуле (2)
Производительность распылителя, г/мин*						
70	74,0	51,4	36,1	42,65	31,25	18,0
155	86,9	71,7	36,1	39,0	17,5	10,8
260	121,7	107,4	36,1	39,35	11,85	3,8
Расстояние до поверхности, мм**						
150	72,0	63,7	36,1	39,0	13,3	6,8
250	75,0	60,8	36,1	40,0	16,85	10,1
350	77,5	60,3	36,1	43,0	25,15	14,5
500	74,0	53,1	36,1	39,2	27,7	21,4
Эмали***						
ПФ-223 черная	75,0	62,6	36,1	39,0	16,85	8,1
ФЛ-045	110,2	92,0	50,25	55,25	16,2	9,1
НЦ-11 желтая	149,5	104,2	20,1	25,1	30,5	14,4
ХВ-16 серо-голубая	94,3	75,8	23,85	32,5	25,9	13,1
Давление воздуха на распыление, кгс/см²****						
2,0	42,1	32,5	39,0	46,5	23,5	8,0
3,0	38,9	27,6	39,0	49,8	27,2	9,3
4,0	42,2	26,5	39,0	53,1	36,8	14,4
5,0	38,2	21,3	39,0	53,1	44,1	24,1

* Распылялась ПФ-223 черная на расстоянии 250 мм.
** Распылялась ПФ-223 черная, 155 г/мин.
*** Расстояние 250 мм, производительность 155 г/мин.
**** Распылялась ПФ-115 черная вязкостью 20 с, производительность 80 г/мин, расстояние 250 мм.

Следует отметить также большое влияние на П вида материала — при распылении эмалей на основе полимеризационных смол и эфиров целлюлозы потери на 30% выше, чем эмалей на основе конденсационных смол.

Фактическая величина потерь краски на туманообразование при правильно выбранных параметрах технологических режимов в зависимости от вида лакокрасочного материала составляет 10—15%.

Таким образом установлено, что действительные потери краски на туманообразование значительно меньше величины общих технологических потерь при пневматическом распылении. Если наблюдаются высокие величины общих технологических потерь, это значит, что пневматические краскораспылители работают в неэффективных условиях, когда возрастают «потери за контур».

УДК 667.661.9:658.25

Воздушные завесы установок струйного облива

В. А. МЯЧИН
(Липецкий проектно-конструкторский институт автоматизации и механизации)

В целях предотвращения выхода паров растворителей из установок окраски струйным обливом (УСО) во входном и выходном проемах устанавливаются завесы всасывающего типа. Производительность их определяется, исходя из расчета 2000—2800 м³/ч воздуха на 1 м² проема. При высоте проема больше или меньше 1 м вводится коэффициент, равный корню квадратному из высоты [1—3]. Ширина щели завесы определяется из рекомендуемой скорости всасывания воздуха 5—8 м/с. Смонтированные установки, которые рассчитаны таким методом, пропускают пары растворителей в цех. Очевидно, это происходит потому, что сплошного затвора на пути выходящих паров растворителей не получается вследствие заниженной производительности или недостаточной скорости всасывания воздуха и щели. Чтобы исключить выход паров растворителей в цех, скорость всасывающего потока в середине проема, по-видимому, должна быть не менее скорости выхода их под воздействием диффузии, которая, по данным [4, с. 77], составляет 0,3—0,5 м/с.

Учитывая эти обстоятельства, нами предлагается производить расчет воздушных завес, исходя из закономерностей движения воздуха у всасывающего отверстия (вытяжной щели) и скорости выхода паров растворителей из камеры. Непосредственно у кромки среза щели образуется разрежение, под влиянием которого воздух устремляется к ней со всех сторон. Скорость воздушного потока по мере удаления от щели довольно быстро затухает, причем это затухание зависит от ее формы, а для прямоугольных — и от отношения ее длины к ширине.

При необходимости обеспечить заданную скорость на определенном расстоянии от щели задачу можно решить двояко: создать малые скорости в щели при ее большой ширине или большие скорости при малой ширине. По данным [5, с. 44—48], оптимальная ширина щели определяется из формулы

$$b_0 \approx 0,308 \frac{x^{1,4}}{l_0^{0,34}} \qquad (1)$$

где x — расстояние, на котором необходимо получить заданную скорость (в нашем случае, при двусторонней завесе это — середина ширины проема); l_0 — наибольший размер щели (высота проема).

В данном случае и далее будет рассматриваться проем для прохода деталей, имеющий постоянную ширину и высоту. Проем для прохода подвески ввиду малой ширины (100—200 мм) следует закрывать гибкими шторками.

Для снижения производительности вытяжного вентилятора плоскость подтекания воздуха к щели необходимо ограничить с помощью дополнительной поверхности; предлагается в качестве этого использовать переднюю стенку воздухоприемника, т. е. сделать его ширину $b_1 = 2b_0$.

Чтобы не увеличивать унос паров растворителей из камеры, между воздухоприемной щелью и проемом необходимо оставить зазор, равный ширине щели. Для уменьшения сопротивления входа и увеличения равномерности всасывания края воздухоприемника, выступающего к проему, следует отбортовать. Размер отбортовки (м):

$$\Delta = 0,02d = \frac{0,04ab}{a+b}$$

где a — длина воздухоприемника, определяемая из формулы $\operatorname{tg} \alpha = a/l_0$ (α — угол наклона стенки воздухоприемника к плоскости всасывания).

Для завес установок струйного облива, имеющих $l \leqslant 3,0$ м, α принимается равным 22—10°. Тогда

$$a = (0,4 - 0,1763)\, l_0$$

Исходя из этого сечение воздухоприемника будет иметь вид, показанный на рис. 1.

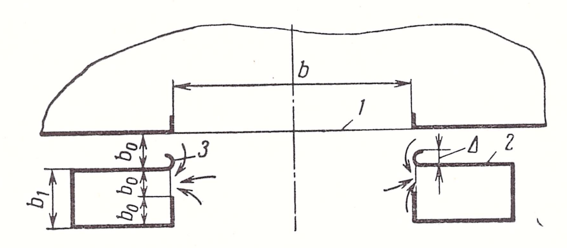


Рис. 1. Сечение и расположение воздухоприемника:
1 — проем установки; *2* — воздухоприемник завесы; *3* — отбортовка.

Отношение требуемой скорости в плоскости проема к осевой для нашего случая определяется по аналогии с формулой [5, с. 48, табл. 6] (расположение отверстия *1* и *2*)

$$\frac{\omega_x}{\omega_0} = 0,24 \frac{b_0}{x}$$

Откуда осевая скорость в щели

$$\omega_0 = \frac{\omega_x x}{0,24 b_0} \qquad (2)$$

где ω_x — требуемая скорость (0,3—0,5 м/с) в середине проема.

Производительность воздушной двусторонней завесы

$$Q = 2\omega_0 b_0 l_0 \cdot 3600, \text{ м}^3/\text{ч} \qquad (3)$$

Для предварительного расчета Q можно определить по удельной производительности на 1 м² проема, полученной из формулы (3)

$$q_{\text{уд}} = 15\,000\omega_x, \ (\text{м}^3/\text{ч})/\text{м}^2$$

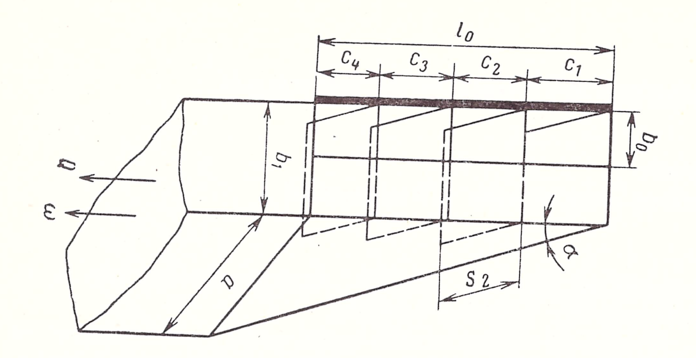


Рис. 2. Воздухоприемник с рассекателями.

При $\omega_x=0{,}3—0{,}5$ м/с $q_{уд}=4500—7500$ (м³/ч)/м².

Эта производительность превышает в 2—3 раза рекомендуемую в п. 185 «Правил и норм техники безопасности...» [1], что безусловно улучшит эффективность работы воздушных завес.

Для равномерного всасывания через щель в воздухоприемнике разработаны рекомендации [6, с. 24—32] по их конструированию. На рис. 2 приведена одна такая конструкция с 3 рассекателями.

Имеется конструкция (более сложная и надежная в работе), в которой рассекатели закруглены и доходят до начала воздухоприемника.

Длина рассекателей

$$S_2=\frac{c_2}{\cos\alpha}+0{,}05, \text{ м} \qquad (4)$$

Ширина секций для трехсекционного воздухоприемника

$$c_1=\frac{5}{12}l_0; \quad c_2=\frac{4}{15}l_0; \quad c_3=\frac{3}{12}l_0$$

Для четырехсекционного

$$c_1=\frac{6}{18}l_0; \quad c_2=\frac{5}{18}l_0; \quad c_3=\frac{4}{18}l_0; \quad c_4=\frac{3}{18}l_0$$

Расчетное полное отрицательное давление в конце воздухоприемника [4]

$$H_{в.пр}=\frac{\omega^2\gamma}{2g}(1+\Sigma\xi), \text{ кгс/м}^2 \qquad (5)$$

где $\Sigma\xi$ — сумма коэффициентов местных сопротивлений.

Желательно, чтобы $H_{в.\,пр}\leqslant 40$ кгс/м².

Для воздухоприемника с прямыми рассекателями, имеющего внезапное расщепление, при $f_ш:f_в=0{,}5$, $\Sigma\xi=1{,}1+0{,}5=1{,}6$.

Скорость движения воздуха в начале воздухоприемника

$$\omega=\frac{0{,}5Q}{ab_1\cdot 3600}, \text{ м/с}$$

Полное требуемое давление вентилятора

$$H=H_{в.пр}+H_{воз}$$

где $H_{воз}$ — потеря напора (давления) в воздуховодах до и после вентилятора.

Пример расчета. Рассчитать воздухоприемник для двусторонней воздушной завесы. Проем для прохода деталей $l_0=2$ м; $b=1{,}5$ м.

Необходимая скорость всасывающего потока в середине проема $\omega_x=0{,}5$ м/с.

1. Ширина щели

$$b_0=0{,}308\,\frac{0{,}175^{1,4}}{2^{0,34}}=0{,}135 \text{ м}$$

2. Осевая скорость в щели (по ф-ле 2) $\omega_0=11{,}5$ м/с;
3. Производительность завесы (по ф-ле 3) $Q=22\,320{,}0$ м³/ч;
4. Длину воздухоприемника принимаем $a=0{,}4\ l_0=0{,}8$ м;
5. Скорость в начале воздухоприемника $\omega=14{,}3$ м/с;
6. Угол наклона $\operatorname{tg}\alpha=0{,}4=22°$;
7. Ширина секций $C_1=0{,}65$ м; $C_2=0{,}55$ м; $C_3=0{,}45$ м; $C_4=0{,}35$ м;
8. Длина рассекателей (по ф-ле 4)

$$S_2=\frac{0{,}55}{\cos 22°}+0{,}05=0{,}6 \text{ м};$$

$$S_3=0{,}49 \text{ м}; \qquad S_4=0{,}37 \text{ м}$$

9. Расчетное полное отрицательное давление (по ф-ле 5) $H_{в.\,пр}=35{,}0$ кгс/м²;
10. Размер отбортовки

$$\Delta=\frac{0{,}04\cdot 0{,}8\cdot(2\cdot 0{,}135)}{0{,}8+0{,}27}=8 \text{ мм}$$

По предложенному методу были рассчитаны и сконструированы воздушные завесы установок струйного облива, обезжиривающих и сушильных камер для трех заводов сельскохозяйственного машиностроения. Камеры должны быть пущены в эксплуатацию в 1975—1976 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Правила и нормы техники безопасности, пожарной безопасности и промышленной санитарии для окрасочных цехов. М., Изд-во ВЦСПС, ВЦНИИОТ и ЦК профсоюза рабочих машиностроения. 1971. 48 с.
2. Указания по проектированию и эксплуатации промышленных установок для окраски изделий методом струйного облива с последующей выдержкой в парах растворителя и методом безвоздушного распыления под высоким давлением с подогревом. М., ВЦНИИОТ ВЦСПС, 1965. 20 с.
3. Акчурина Р. М., Борисенко С. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 4, с. 63—67.
4. Духанин Ю. А. Техника безопасности в цехах лакокрасочных покрытий. М., «Машиностроение», 1966. 114 с.
5. Максимов Г. А., Дерюгин В. В. Движение воздуха при работе систем вентиляции и отопления. Л., «Стройиздат», 1972. 96 с.
6. Указания по расчету вентиляционных воздуховодов, серия 4—160, М., ГПИ Сантехпроект. 1967. 157 с.

УДК 667.644.3:621.319.7:621.314.632

Высоковольтный статический преобразователь ПВС-160-2,5 для стационарных электрокрасочных установок

М. К. ДУБИНИН, Е. А. ЕРЕМЕЕВ, К. А. БАГДИНОВ, Г. К. ПОЧХУА
(НПО «Лакокраспокрытие», НИИ электронно-ионной технологии, Тбилиси)

НПО «Лакокраспокрытие» и НИИЭТ совместно разработали высоковольтный статический преобразователь марки ПВС-160-2,5, применяемые в качестве источника высокого напряжения в стацио нарных электрокрасочных установках. Выпуск преобразователя освоен на опытном производстве НИИЭТ.

Техническая характеристика ПВС-160-2,5

Номинальное выпрямленное напряжение (максимальное значение), кВ	160
Номинальный выпрямленный ток (среднее значение), мА	2,5
Напряжение питающей сети, В	220
Частота питающей сети, Гц	50
Потребляемая от сети мощность, ВА, не более	1500
Габаритные размеры, мм	
высоковольтного выпрямленного блока	Диаметр 416×1243
пульта управления с инвертором	350×295×490
Масса, кг	
высоковольтного выпрямительного блока	180
пульта управления с инвертором	42

Схема ПВС-160-2,5 предусматривает:

— оперативное включение и отключение преобразователя;

— плавное (ручное) регулирование выпрямленного напряжения в диапазоне от 0 до 100%;

— защиту преобразователя от перегрузок и коротких замыканий;

— защиту питающей сети от помех;

— контроль тока нагрузки;

— сигнализацию подачи напряжения на преобразователь и включения высокого напряжения;

— отключение преобразователя при нарушении технологического режима — при превышении номинального рабочего тока и напряжения (тока и напряжения «уставки»).

Высоковольтный вывод имеет отрицательную полярность, но по требованию заказчика преобразователь может изготавливаться с положительной полярностью.

По техническим данным ПВС-160-2,5 полностью заменяет серийно выпускаемую кенотронную выпрямительную установку В-140-5-2 и по сравнению с ней имеет следующие преимущества:

— отсутствие рентгеновского излучения;

— выполнение высоковольтного блока маслонаполненным;

— наличие кабельного высоковольтного вывода, благодаря чему при установке не требуется специальной кабины или ограждения;

— наличие защиты по току и напряжению, отключающей преобразователь от сети при превышении заданных значений;

— оснащение автоматическим разрядником;

— большой срок службы (около 10 000 ч).

Преобразователь разработан по каскадной схеме с преобразователем частоты. Электрическая блок-схема показана на рис. 1, общий вид — на рис. 2.

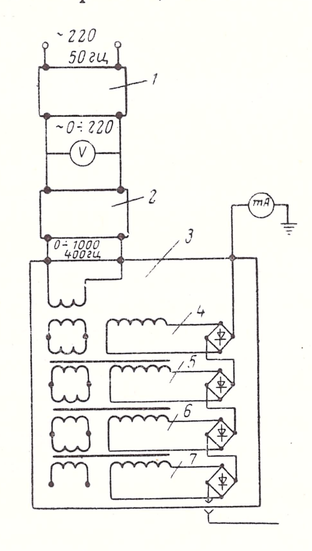


Рис. 1. Электрическая блок-схема преобразователя ПВС-160-2,5:
1 — пульт управления; 2 — блок инвертора; 3 — высоковольтный блок; 4—7 — каскады I, II, III и IV соответственно.

Промышленные испытания опытного образца проводились на стационарной электроокрасочной установке Тбилисского комбината гнутой мебели. Установка была укомплектована 10 распылителями ЭР-1М с диаметром чаш 100 мм; она предназначена для лакирования стульев лаком МЧ-52. Высоковольтный блок преобразователя установлен у на-

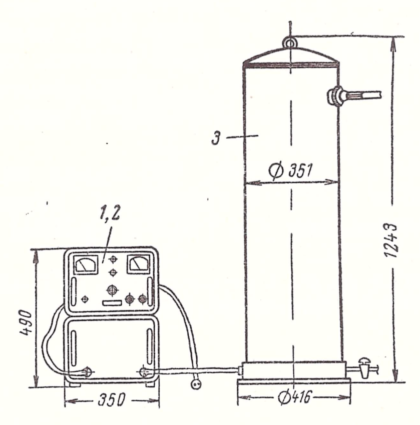


Рис. 2. Общий вид преобразователя (1—3 — см. рис. 1).

ружной стороны камеры, а пульт управления отнесен на 5 м от нее.

За время промышленных испытаний преобразователь наработал 1000 ч; отказов в работе не наблюдалось. Условия эксплуатации были: напряжение 100—110 кВ, ток нагрузки 300—750 мкА (ввиду колебаний относительной влажности воздуха в камере от 14 до 93%), время работы 7—10 ч в сутки. В процессе испытаний было установлено, что искровая защита срабатывает надежно как при нарушении технологического процесса лакирования, так и при искусственном приближении заземленной штанги к чаше распылителя. Опытный образец оставлен на длительную эксплуатацию.

Расчет экономической эффективности показал, что при внедрении преобразователя ПВС-160-2,5 взамен В-140-5-2 годовая экономия на одну установку составляет 600 руб. (за счет уменьшения капитальных затрат и повышения срока службы источника высокого напряжения). В 1974—1975 гг. намечено внедрить 70 преобразователей. По данным на ноябрь 1974 г. эксплуатируется 3 преобразователя.

Оптовая цена ПВС-160-2,5 — около 1600 руб.

УДК 667.661.2:621.319.7

Стабилизированный источник высокого напряжения ИВН-160-0,4

(Краткое сообщение)

М. Ф. МАЛЫШЕВ, В. К. ЧАЛОВ, В. Н. МИНИН
(Управление «Автопромавтоматика» треста «Авторемстроймонтаж», Минск)

Стабилизация выходного напряжения необходима во многих технологических устройствах, в том числе для поддержания постоянной напряженности поля при электроокраске. Изменения напряжения возможны вследствие увеличения нагрузки, утечек по краскопроводу, стволу, кабелю и т. д. при окраске деталей в электрическом поле, при электростатическом напылении порошковых покрытий и т. п.

В рассматриваемом источнике высокого напряжения (ИВН) стабилизация выходного напряжения достигается путем установления автотрансформатора в цепи высоковольтного трансформатора. Автотрансформатор регулируется двигателем, на который напряжение подается с электронного блока, связанного обратной связью с выходным напряжением.

Принципиальная электрическая схема ИВН выполнена по двухполупериодной (мостовой) схеме выпрямления и состоит из высоковольтного блока и цепей контроля и управления. Целесообразность применения этой схемы подтверждена результатами определения величины удельного заряда распыленных частиц краски методом запирания коронного тока при одном и том же напряжении на чаше распылителя ЭР-1М. При этом чаша подключается к ИВН с различными схемами выпрямления: однополупериодная (В 140-5-2), двухполупериодной с удвоением напряжения (ИВН-2)* и двухполупериодной мостовой (ИВН-160-0,4).

Исследования показали, что заряд частиц при использовании ИВН с удвоением напряжения в 1,2 раза больше, чем у В 140-5-2, а у ИВН-160-0,4 — в 1,3 раза больше, чем у ИВН-2, т. е. наибольший удельный заряд достигается при применении источника с двухполупериодной мостовой схемой выпрямления напряжения. Плавная регулировка ИВН-160-0,4 осуществляется в пределах от 60 до 160 кВ.

Быстрое снятие статического заряда производится с помощью встроенного в высоковольтный блок электромеханического разрядника, который своими контактами замыкает цепь выхода высокого напряжения на землю. Схемой предусмотрено отключение источника при превышении тока, заданного установкой на контактном микроамперметре (в частности, в результате сближения детали и распылителя).

Техническая характеристика ИВН

Максимальное выходное напряжение, кВ	160
Рабочий ток (мА) при выходном напряжении до	
160 кВ	0,4
140 кВ	0,7
120 кВ	1,0
100 кВ	1,3
Емкость, пФ	20
Напряжение питания, В/Гц . . .	220/50
Габариты, мм	450×400×360
Масса, кг	80

Источник высокого напряжения поставляется вместе с блоком питания, на котором установлен киловольтметр и контактный микроамперметр.

Получить техническую документацию на ИВН-160-0,4 и разместить заказ можно в Управлении «Автопромавтоматика» треста «Авторемстроймонтаж» МАП СССР по адресу: 220012, г. Минск, Инструментальный переулок, 4.

* Малышев М. Ф., Сухомлинов Е. Г. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 6, с. 55.

УДК 66.012.2:621.892.3

Сокращение потребления растительных масел на Днепропетровском лакокрасочном заводе им. М. В. Ломоносова

И. Д. ОКОРОЧКОВ, Т. С. СКРОДСКАЯ, Л. Д. ШАПОВАЛОВ, В. Ф. ВАРНАВСКИЙ

Одной из основных задач, стоящих перед лакокрасочной промышленностью, является дальнейшее сокращение потребления растительных масел. Несмотря на то что за последнее десятилетие удельный расход растительных масел по предприятиям МХП уменьшился с 212 до 128 кг на 1 тонну лакокрасочных материалов, т. е. на 40%, последний показатель еще значительно превышает данные передовых капиталистических стран: так, в США в 1968 г. удельный расход масел составил 60 кг/т [1], в 1971 г. в Японии — 29 кг/т [2, 3].

Работа нашего завода проводилась в следующих основных направлениях:

— изыскание возможности замены резиловых и высыхающих смол, на производство которых расходуется одно из наиболее дефицитных масел — касторовое;

— замена высыхающих и полувысыхающих масел в производстве алкидных смол;

— сокращение расхода растительных масел в производстве масляносмоляных и битумных лаков;

— исключение растительных масел из рецептур мебельных нитроцеллюлозных лаков.

В качестве модификатора взамен касторового масла при синтезе резиловых и высыхающих смол исследовалась возможность использования природных и синтетических нафтеновых кислот [4, с. 3—15], СЖК и 1,2-диолов. Благодаря наличию в молекуле циклов (моно- и би-), нафтеновые кислоты сообщают алкидным смолам высокую твердость и устойчивость к действию окислителей. Нами разработана смола ФНСин-38, которую испытывали взамен смолы 90 в молотковых эмалях МЛ-165 с хорошими результатами. С момента внедрения уже сэкономлено 70 т касторового масла и получен экономический эффект 150 тыс. руб. Эти цифры могли бы быть втрое больше при условии обеспечения всего плана выпуска МЛ-165 нафтеновыми кислотами. Создавшийся дефицит природных нафтеновых кислот может быть покрыт за счет синтетических нафтеновых кислот, процесс получения которых окислением нафтеновых углеводородов разработан в ИНХП АН АзССР. Синтетические нафтеновые кислоты благодаря наличию неограниченной сырьевой базы, доступности метода получения и свойствам алкидных смол на их основе должны стать одним из основных видов сырья лакокрасочной промышленности. По данным ИНХП АН АзССР, к 1980 г. планируется освоить мощности по производству синтетических нафтеновых кислот.

В плане экономии касторового масла была разработана еще одна безмасляная смола взамен ФК-42в, применяющаяся в производстве многотоннажных эмалей для холодильников — АФСин-32. Модификатором служили недефицитные в настоящее время СЖК, а в качестве двухосновной кислоты наряду с фталевым ангидридом использовали адипиновую кислоту. Двухстадийный метод синтеза позволил получить смолу с хорошими адгезией и физико-механическими свойствами. Эмали МЛ-283 и МЛ-242, изготовленные на АФСин-32, прошли расширенные испытания в ГИПИ ЛКП; опытные эмали практически не отличаются от серийных, изготовленных с использованием смолы, модифицированной касторовым маслом. В 1974 году по плану новой техники будет освоен промышленный выпуск эмалей МЛ-283 на основе безмасляной смолы АФСин-32.

Положительные результаты получены при замене касторовых алкидов безмасляными полиэфирными смолами на основе высших 1,2-диолов фракций C_8—C_{10} и C_{10}—C_{14}, технология получения которых разработана ВНИИПКНЕФТЕХИМ (г. Киев). Опытный образец алкидно-меламиновой эмали типа МЛ-283 на вышеуказанной полиэфирной смоле по всем показателям аналогичен регламентному образцу МЛ-283, изготовленному на смоле ФК-42в, а по твердости и стойкости к пересушке превосходит его. Аналогичные результаты получены и при замене других касторовых алкидов олигоэфирами на основе высших 1,2-диолов в эмалях МЛ-165, МЛ-242 и др. Полученные результаты позволяют считать возможным полный отказ от использования касторовых алкидов в производстве алкидно-меламиновых лакокрасочных материалов и замену их олигоэфирами на основе высших 1,2-диолов. Наряду с экономией касторового масла это позволит существенно улучшить качество эмалей и, прежде всего,

декоративный вид. Для этого Миннефтехимпрому СССР необходимо решить вопрос организации производства высших 1,2-диолов на базе недефицитных α-олефинов.

Представляло интерес выяснить возможность замены в производстве атмосферостойких ПХВ материалов жирной алкидной смолы, модифицированной дегидратированным касторовым маслом. Проведенные исследования показали целесообразность замены смолы 135 смолой ГФ-028 (глифталь средней жирности, модифицированный полувысыхающим маслом); при этом улучшается стабильность и защитные свойства ПХВ эмалей благодаря лучшей совместимости ГФ-028 со смолой ПСХ-с, экономится касторовое масло и сокращается расход растительных масел благодаря меньшей жирности ГФ-028 по сравнению со смолой 135 (48 вместо 63%). Разработаны и утверждены В/О «Союзкраска» рецептуры эмалей ХВ-1100 со смолой ГФ-028, в стадии утверждения рецептуры ХВ-079 и ХВ-179. Проводятся работы по замене смолы 135 в других ПХВ эмалях.

Работы по замене высыхающих и полувысыхающих масел в производстве алкидных смол направлены в основном на внедрение прямых заменителей — жирных кислот таллового масла (ЖКТМ), таллового масла, олеина, соапстоков хлопкового масла, полидиенов, а также снижение жирности при применении этриола.

Было установлено, что смолы, модифицированные олеином, по скорости высыхания несколько уступают смолам, модифицированным растительными маслами, но имеют лучшие по сравнению с ними защитные свойства; смолы, модифицированные ЖКТМ и дистиллированным талловым маслом, наоборот, по скорости высыхания превосходят смолы на основе растительных масел, но несколько уступают последним по защитным свойствам. Использование в частве модификаторов взамен растительных масел смеси ЖКТМ и олеина позволяет получать быстросохнущие смолы с хорошим комплексом защитных свойств.

Нашим предприятием разработаны и внедрены или находятся в стадии внедрения следующие алкидные смолы на заменителях растительных масел: ГФ-0150 (единое связующее для эмали ГФ-230), смола 188 (на олеине), ГФ-01 (на ЖКТМ); ПФ-0153 (единое связующее для эмали ПФ-266), ПФ-060, ГФ-046. В стадии разработки находятся рецептуры ГФ-95, ПФ-064 на смеси олеина и ЖКТМ, рецептура смолы ФХ-42в на соапстоках хлопкового масла, рецептуры комбинированных олиф с заменой до 25% масел полидиенами.

Реальная экономия высыхающих и полувысыхающих растительных масел за счет внедрения заменителей за период 1969—1973 гг. составила свыше 1000 т, при этом получен реальный экономический эффект в сумме 725 тыс. рублей.

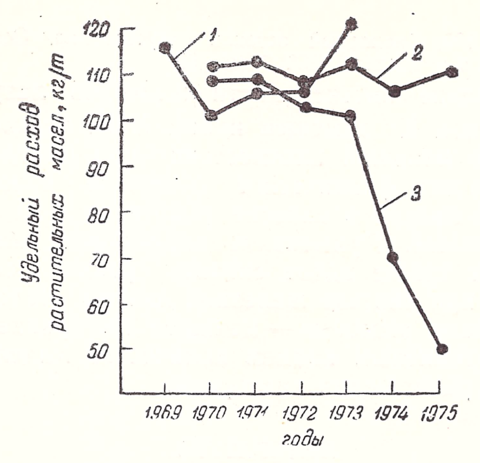
Экономия высыхающих и полувысыхающих растительных масел за счет снижения жирности смол при замене глицерина этриолом получена в следующих видах продукции: ГФ-28, ГФ-01, ГФ-070, 135 смола. Нашим предприятием разработаны и утверждены рецептуры вышеуказанных лакокрасочных материалов на этриоле и только в 1971 году за счет снижения жирности получен экономический эффект в сумме 93 тыс. руб. и сэкономлено до 80 т растительных масел.

Значительные количества растительных масел (в основном дефицитного льняного) расходуются на производство битумных и масляно-смоляных лаков. В рецептурах некоторых из них, например КФ-965, 25П, БТ-123, содержится более 50% льняного масла. Установлено, что модификаторами битумов наряду с растительными маслами могут служить пентаэритритовые эфиры ЖКТМ или олеина. Проведена отработка оптимальных соотношений компонентов в рецептурах лаков БТ-142, 125, 101/19, БТ-123 с использованием пентаэритритовых эфиров ЖКТМ и олеина; в настоящее время указанные лаки проходят расширенные лабораторные испытания, получены положительные результаты. Промышленное освоение выпуска битумных лаков на пентаэритритовых эфирах ЖКТМ и олеина намечено на 1974 г., при этом ожидается экономия 300 т льняного масла и экономический эффект в сумме 170 тыс. руб.

Наряду с применением пентаэритритовых эфиров ЖКТМ в рецептурах битумных лаков проверялась возможность прямого сокращения количества масел. Разработана, утверждена В/О «Союзкраска» и внедрена в производство рецептура лака 125 со сниженным на 25% содержанием масла. Указанная рецептура позволит получить более стабильные эмали БТ-180, сэкономить в 1974 г. 20 т льняного масла и получить экономию 40 тыс. руб.

С целью сокращения расхода дефицитного льняного и тунгового масел были проведены исследования по замене их в рецептурах масляно-смоляных лаков. Отработаны оптимальные варианты рецептур КФ-965 и 25П на основе заменителей. Опытные образцы лаков испытываются у потребителей и при положительном заключении будут внедрены в производство; при этом в расчете на объем выпуска, соответствующего плану 1974 г., может быть сэкономлено 1000 т масел и получен экономический эффект в сумме около 1 млн. руб.

Значительное количество растительных масел расходовалось до 1968 года на производство такого многотоннажного вида лакокрасочных материалов как нитроцеллюлозные мебельные лаки НЦ-218 и НЦ-223. В существовавших ранее рецептурах применялись твердые смолы (эфир канифоли, смола КМ) в сочетании с «мягкими» смолами, модифицированными растительными маслами (смола 188). Твердые смолы, способствуя увеличению сухого остатка и улучшению адгезии, одновременно повышают хрупкость пленки и ухудшают светостойкость. Использование в рецептурах лаков НЦ-218 и НЦ-223 только одной «мягкой» 188 смолы приводит к резкому снижению твердости и теплостойкости, что значительно затрудняет механическую шлифовку и полировку покрытий, а также способствует слипанию деталей при складировании в летнее время. Нами разработаны безмасляные смолы, модифицированные нафтеновыми кислотами (ФН-40) и смесью нафтеновых кислот и ЖКТМ (НТ-40), которые могут быть использованы взамен твердых и мягких смол в рецептурах лаков НЦ-218 и НЦ-223. В этом случае существенно упрощается технология



Изменение удельного расхода растительных масел на Днепропетровском ЛКЗ:

1 — фактический; 2 — расчетный, без разработок ЦЗЛ; 3 — расчетный, с разработками ЦЗЛ.

изготовления нитроцеллюлозных лаков благодаря исключению трудоемкой операции загрузки твердых смол, улучшается свето- и теплостойкость лаковой пленки. Данная рецептура внедрена на Днепропетровском ЛКЗ в 1968 году, а с 1969 года — на всех заводах В/О «Союзкраска», выпускающих нитроцеллюлозные мебельные лаки. Экономический эффект по нашему заводу составил 600 тыс. руб., при этом сэкономлено 130 т масла.

Обобщенные данные по динамике удельного расхода масел на Днепропетровском ЛКЗ представлены на рисунке, из которого видно, что реализация указанных выше разработок по замене растительных масел (при условии обеспечения необходимым количеством заменителей) может позволить существенно снизить удельный расход масел по предприятию (ср. кр. 3 и 2). Уже к 1975 г. можно было бы снизить удельный расход масел до 60—70 кг/т. Вместе с тем фактический расход масел практически не изменился (скачок в 1973 г. объясняется значительным увеличением удельного веса олиф и жидкотертых красок в ассортименте завода из-за присоединения Нижнеднепровского ЛКЗ). Это объясняется отсутствием достаточного количества заменителей. Реальный путь к экономии растительных масел—организация крупнотоннажного производства ЖКТМ, дистиллированного олеина, продуктов нефтехимического синтеза — высших 1,2-диолов, синтетических нафтеновых кислот, нефтеполимерных смол и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Farbe + Lack, 1969, Bd. 75, № 9, S. 909.
2. Japan Chem. Week, 1971, v. 12, № 563, p. 1.
3. Chem. Market Abstr., 1971, v. 63, № 2, p. 93.
4. Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Антонова К. И. Нафтеновые кислоты. М., «Химия», 1965. 120 с.

УДК 667.622.117.284.4

Новый окислитель белого теста при синтезе железной лазури

(Краткое сообщение)

Б. Р. ГЕОРГИЕВСКИЙ

В качестве окислителя белого теста при синтезе [1, с. 596] железной лазури в настоящее время используют хлорноватокислый калий (или натрий), хромовый ангидрид, двухромовый калий [2, с. 338; 3].

Однако хлорноватокислый калий (бертолетова соль) взрывоопасен и для хранения и растворения его требуются специально оборудованные помещения. Кроме того, он плохо окисляет белое тесто при комнатной температуре, поэтому при получении железной лазури марки «С» (небронзящая) в качестве окислителя используют соединения хрома: хромовый ангидрид или двухромовокислый калий. Эти вещества обладают сильным раздражающим действием [5, с. 1—73].

Сведений о применении персульфата аммония в качестве окислителя при синтезе железной лазури нами в литературе не найдено. Между тем он интересен с двух точек зрения: во-первых, он абсолютно безопасен и, следовательно, не требует специальных помещений для его хранения и растворения. В чистом сухом состоянии устойчив в течение многих месяцев. В присутствии влаги разлагается с постоянным выделением кислорода, содержащего озон. Водный раствор персульфата аммония разлагается уже при комнатной температуре и этот процесс ускоряется с повышением температуры [6, т. 1, с. 208].

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_4 + H_2O_2 \qquad (1)$$

Поскольку перекись водорода сразу же распадается на воду и атомарный кислород, эту реакцию можно записать в следующем виде:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_4 + H_2O + O \qquad (2)$$

Способность персульфата аммония окислять белое тесто при комнатной температуре, а также безопасность обращения с ним позволяют считать его весьма перспективным окислителем при синтезе железной лазури.

Во-вторых, персульфат аммония содержит группу NH_4^+, которая способна замещать ион K^+ в составе железной лазури, что на 20% повышает ее интенсивность и, благодаря проведению процесса «на холоду», дает возможность получить небронзящую лазурь, необходимую для производства автомобильных нитроэмалей [1, с. 606; 2, с. 341; с. 7, 18—20].

Химизм синтеза железной лазури с применением персульфата аммония в качестве окислителя белого теста можно изобразить следующими уравнениями:

$$FeSO_4 + K_4[Fe(CN_6)] \longrightarrow K_2Fe^{II}[Fe(CN_6)] + K_2SO_4 \quad (3)$$

$$K_2Fe^{II}[Fe(CN)_6] + (NH_4)_2S_2O_8 + HCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NH_4Fe^{III}[Fe(CN)_6] + 2KHSO_4 + \frac{1}{2}Cl_2\uparrow + NH_3\uparrow \quad (4)$$

Необходимо отметить, что количество кислорода, выделяющегося при использовании хлорноватокислого калия, в три раза больше, чем в случае применения персульфата аммония [2, с. 338]

$$KClO_3 \longrightarrow KCl + O_3 \quad (5)$$

Поэтому количество персульфата аммония, необходимое для окисления белого теста, составляет 28,5 вес. ч. на 100 вес. ч. железистосинеродистого калия вместо 5,1 вес. ч. хлорноватокислого калия.

В соответствии с изложенными выше соображениями была синтезирована железная лазурь по измененной технологии.

К белому тесту добавляли соляную кислоту в количестве 10 вес. ч. (концентрация 27,5%), перемешивали 15 мин и вводили раствор персульфата аммония (28,5 вес. ч.) с концентрацией 90 г/л (перемешивание в течение 1 ч). Осадок железной лазури отфильтровывали и отмывали от водорастворимых солей на воронке Бюхнера до pH 6, сушили при 105 °C, и размалывали. Готовый продукт имел красящую способность (интенсивность) 120, бронзовый оттенок отсутствовал. Остальные показатели в пределах ГОСТ 5.208—69.

Повышение интенсивности железной лазури, в которой ион K^+ замещен ионом NH_4^+, можно объяснить ее меньшей плотностью: при определении интенсивности фактическое объемное количество железной лазури в навеске (0,05 г) в этом случае будет больше. Применение персульфата аммония позволяет также вдвое снизить расход соляной кислоты при синтезе железной лазури. Недостаток персульфата аммония — меньшее по сравнению с хлорноватокислым калием количество выделяющегося при разложении кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. М., Госхимиздат, 1960. 756 с.
2. Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов. Пер. с франц. М., Госхимиздат, 1962. 576 с.
3. Вагнер Г. Красочные пигменты. Пер. с нем. Л., ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, 1935. 510 с.
4. Церр и Рюбенкамп. Руководство по производству минеральных красок. Пер. с нем. Л., Госхимиздат, 1932. 522 с.
5. Правила безопасности при производстве хромовых соединений. М., «Химия», 1972. 73 с.
6. Краткая химическая энциклопедия. М., «Советская энциклопедия», 1961. 1262 с.
7. Ватанабэ Х. Сикидзай кекайси, 1960, т. 33, № 12. Бюро переводов ВИНИТИ, перевод № 34327/3.

УДК 667.676+'73

Выбор оптимальной технологии лакирования стеклопластика

А. И. ШЕЯНОВА, И. П. КРАВЧЕНКО, В. М. МУСАЕВ

По существующей в настоящее время технологии изготовления стеклопластиковых судов их элементы формуют вместе с декоративным покрытием (Пк) на основе окрашенных ненасыщенных полиэфирных смол (НПС). Учитывая, что это Пк является одновременно и защитным слоем, большое значение придается увеличению его атмосферо-, водо- и износостойкости. За рубежом декоративное Пк получают из специальных смол типа «Gelcoats», а также из неопентилгликоля [1]. В судостроении [2], автомобилестроении [3] и строительстве (при производстве стеклопластиковых кровельных материалов) [4] декоративное покрытие защищают износостойкими эмалями и лаками, которые способствуют улучшению товарного вида и долговечности стеклопластиковых изделий. В работе [5] показано, что несмотря на наличие атмосферостойкого декоративного слоя только лакирование поверхности может защитить стеклопластиковые детали на многие годы от выветривания и пожелтения.

В настоящее время отечественные судовые стеклопластиковые конструкции бесцветными износостойкими лаками не защищаются. Нами проведены работы по упрочнению декоративного покрытия стеклопластика такими лаками. Сравнивались две технологии — лакирование готового изделия и лакирование в процессе изготовления изделий.

I вариант. Лакирование готового изделия

1. Подготовка поверхности под нанесение лака
2. Нанесение первого слоя лака
3. Сушка
4. Нанесение второго слоя лака
5. Сушка
6. Устранение дефектных мест

II вариант. Лакирование в процессе изготовления изделия

1. Нанесение первого слоя лака на оснастку
2. Сушка лака до «отлипа»
3. Нанесение второго слоя лака
4. Сушка лака до «отлипа»
5. Нанесение первого слоя декоративного связующего
6. Частичная полимеризация
7. Нанесение второго слоя декоративного связующего
8. Формование изделия

Образцы стеклопластика, упрочненные лаковой пленкой (изготовленные по I и II вариантам), были испытаны* на атмосферостойкость, стойкость к морской и дистиллированной воде при температуре окружающего воздуха, стойкость к переменному воздействию морской воды и воздуха, к повышенной

* Перед испытаниями образцы выдерживались не менее двух недель в лабораторном помещении при 20 °C.

влажности и температуре, до испытаний измерялись адгезия, блеск и твердость Пк.

Все показатели образцов сравнивались с нелакированным покрытием на основе НПС. Результаты приведены в табл. 1 и 2. Они показали, что первоначальный блеск покрытия, полученного при лакировании готового изделия, близок к блеску эталона (65%) и значительно выше, чем у покрытия,

Таблица 1

Показатели покрытий до испытаний

Покрытие	Блеск, %	Белизна, %	Адгезия, баллы	Прочность при ударе, кгс·см
Декоративное без лакового слоя	55	72	—	20
II вариант	55	67	1	35
I вариант	65	70	1	35

Примечание. Адгезия лакового слоя к декоративному Пк стеклопластика определялась по методу решетки, блеск — фотоэлектрическим блескомером ФВ-2.

лакируемого в процессе изготовления изделия. Это объясняется тем, что в последнем случае блеск целиком зависит от качества поверхности оснастки и разделительного слоя*. Однако лаковое покрытие, полученное в процессе изготовления стеклопластиковых изделий, имеет лучший товарный вид (на поверхности отсутствует сорность, неровности, пузыри, проколы) и значительно лучшие защитные свойства, что подтверждается данными таблицы 2.

Образцы с лаковой пленкой, нанесенные по обоим вариантам, и нелакированные проходили также в течение 6 мес испытания на стойкость в условиях тропиков на палубном стенде экспедиционного судна. При этом все лакированные образцы не изменились, а декоративное покрытие, не защищенное лаковой пленкой, полностью потеряло блеск.

* Разделительный слой (из поливинилового спирта и др.) служит для облегчения отделения изделия от поверхности оснастки в процессе получения изделия.

Для подтверждения вывода об оптимальности лакирования по варианту II использовали метод ИК спектроскопии лаковой пленки с применением приставки НПВО [6].

Исследования проводились на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре модели UR-20. Для снятия спектров использовали призмы из LiF в области 1800—5000 $см^{-1}$, KBr — в области 400—700 $см^{-1}$ и NaCl — в области 700—5000 $см^{-1}$. Размер образцов составлял 17×11×1,8 мм, угол падения луча 43°.

Испытывались следующие системы:

1. Стеклопластик с декоративным слоем на основе смолы НПС-609-21М, модифицированной ненасыщенным полиэфиром СКПС-20 (в соотношении 10:1). Рецептура декоративного связующего (вес. ч.):

Пигментированная смола	89
Ускоритель НК-2	5
Гипериз*	4
Тиокол	2

* Гидроперекись изопропилбензола (ВТУ БУ-11—53).

Два слоя декоративного связующего наносились распылением на стеклопластиковые образцы. После полимеризации (при комнатной температуре) на поверхность декоративного покрытия наносили (также распылением) 2 слоя лака УР-256 вязкостью 22 с по ВЗ-4 при 22 °С. Лак отверждался при комнатной температуре и при 56 °С.

2. Стеклопластик с дублированным декоративным слоем, состоящим из отвержденной пигменти-

Таблица 2

Результаты испытаний покрытий

Вид испытаний	Декоративное покрытие без лакового слоя				Покрытие, полученное по варианту I				Покрытие, полученное по варианту II			
	Потеря блеска, %	Внешний вид	Оценка по ГОСТ 6992—68, баллы		Потеря блеска, %	Внешний вид	Оценка по ГОСТ 6992—68, баллы		Потеря блеска, %	Внешний вид	Оценка по ГОСТ 6992—68, баллы	
			декоративные свойства	защитные свойства			декоративные свойства	защитные свойства			декоративные свойства	защитные свойства
Атмосферостойкость в условиях г. Феодосии в течение 3,5 мес	53	Точечные ржавые пятна и значительная потеря блеска	II	8	8,69	Точечные ржавые пятна; изменение оттенка; блеск почти полностью сохранился	IV	8	0	Сохранность блеска; небольшое потемнение покрытия	V	8
Стойкость в морской воде в течение 2,5 мес	20	Разнотонность (коричневые полосы), точечные пузыри	IV	4	15,9	Сыпь на 25% поверхности	IV	4	2,7	Без изменений	V	8
Стойкость в дистиллированной воде в течение 2,5 мес	30,8	Разнотонность и мелкие пузыри	III	2	42	Сыпь на 50% поверхности,	III	2	0	Без изменений	V	8
Стойкость в гидростате Г-4 в течение 3,5 мес	72,5	Трещины и отслоение по всей поверхности	II	1	54	Сыпь на 50% поверхности, пожелтение пленки лака	II	2	2,6	Пожелтение, по краям единичные точки сыпи	V	4

рованной полиэфирной смолы и бесцветного лака. Образцы готовили следующим образом. На стеклянную оснастку наносили 2 слоя лака УР-256 вязкостью 22 с, полностью отверждали при комнатной температуре и при 56 °С (как и в варианте 1) и сверху наносили 2 слоя декоративного связующего (состав последнего и технология приготовления и нанесения те же, что и в системе 1).

Снимали спектры НПВО обоих систем и для сравнения — пленки полиуретанового лака УР-256 толщиной 25—30 мкм. В нашем случае спектр НПВО служил главным образом для оценки состояния поверхности образца, которое нельзя оценить невооруженным глазом. Контрастность спектра зависит от качества контакта между образцом и элементом НПВО, которое определяется степенью неровности поверхности. Для обеспечения достаточно большой площади контакта требуется специальная подготовка образца [6, с. 209, 219, 334]. Слабые полосы, видимые на спектре образца, приготовленного по системе 1, являются результатом плохого контакта между шероховатым образцом и приставкой. У системы 2 контрастный спектр: присутствуют все характерные полосы, отмеченные для чистой пленки полиуретанового лака. Следовательно, покрытие, нанесенное методом лакирования изделия в процессе изготовления, имеет более ровную однородную поверхность, чем при лакировке готового изделия.

Очень чувствительный оптический метод ИК спектроскопии с применением приставки НПВО может явиться одним из быстрых способов оценки состояния поверхности покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mod. Plast. International, 1973, v. 3, № 1, p. 60—62.
2. Schwarzlose H. Die Yacht, 1970, № 7, S. 66—69.
3. Hulhenberg W. P. Industrie — Lakier — Betrieb, 1961, Bd. 29, S. 325—329.
4. Byorksten S. SPE Journal, v. 1, p. 24—26.
5. Ankel von Walter. Kunststoffe — Rundschau, 1967, November, S. 573—575.
6. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. Пер. с англ. Под ред. В. А. Никитина. М., «Мир», 1970. 335 с.

УДК 621.794.62

Совмещенное обезжиривание и фосфатирование поверхностей под окраску

А. С. АРАБАДЖАН, В. В. НОСЕНКО, Г. И. РЕМЕСЛО
(НИИТМ, Ростов-на-Дону)

Исследованиями, проведенными в СССР и за рубежом, доказана возможность и в ряде случаев целесообразность совмещения основных операций процесса химической подготовки поверхности под окраску. При таком совмещении сокращается общий цикл подготовки поверхности, уменьшается длина агрегата, количество его секций, снижаются расходы воды, пара или электроэнергии, химических реагентов. Преимущественно рекомендуются растворы однозамещенных фосфатов щелочных металлов с добавкой различных поверхностно-активных моющих веществ (ПАВ), а также органических растворителей [1].

Фирмы Coral Chemical (США) и Barrington Chemical (США) предлагают быстродействующий железофосфатирующий состав, обеспечивающий удаление всех жировых загрязнений и образование железофосфатного слоя. Фирма Solventol Chemical Products (США) рекомендует порошкообразный состав на основе кислых фосфатов, ПАВ и ускорителей [2].

В отечественной литературе описан [3, 4] раствор одновременного удаления ржавчины, обезжиривания и фосфатирования на основе монофосфата цинка, нитрата цинка, фосфорной кислоты и окислителя; в качестве обезжиривающего средства вводятся кальцинированная сода, тринатрийфосфат и ПАВ. Известен также состав [5] из монофосфата цинка, нитрата натрия и моющего средства, в качестве которого взята универсальная паста.

Ростовским-на-Дону НИИТМ совместно с заводом «Ростсельмаш» разработан раствор совмещенного обезжиривания и фосфатирования для подготовки поверхности облицовочных деталей и узлов сельхозмашин и тракторов [6]. За основу взят фосфатирующий раствор монофосфата цинка и азотнокислого натрия. В качестве обезжиривающей добавки введено поверхностно-активное вещество ОП-10, пеногасителя — кремнийорганическая жидкость КАВ-1. Температура раствора 50—60 °С, время обработки в агрегате струйной подготовки поверхности 2—3 мин.

Были проведены сравнительные лабораторные испытания фосфатных пленок, полученных при раздельном обезжиривании и фосфатировании (состав: 10—14 г/л монофосфата цинка, 5—7 г/л натрия азотнокислого) и в совмещенном растворе (состав, г/л: монофосфат цинка — 10—16, натрий азотнокислый — 4—8, ОП-10 0,2—0,5, пеногаситель КАВ-1—0,01).

Результаты испытаний приведены ниже:

	Раздельное обезжиривание и фосфатирование	Совмещенный процесс
Масса, г/м²		
фосфорной пленки	4—4,5	2,6—3
стравленного металла . .	2,1—2,7	1,5—2
Пористость	Очень мелкие	редкие поры
Внешний вид пленки	Равномерная мелкокристаллическая	Равномерная с еще более мелкими кристаллами

Изменения пленки после пребывания в 3%-ном растворе NaCl в течение 2 ч	Без изменений; подпленочная коррозия отсутствует

Нами разработан технологический процесс подготовки поверхности под окраску, состоящий из следующих операций:

промывка горячей водой;

совмещенное обезжиривание и фосфатирование;

промывка горячей водой;

пассивирование.

На заводе «Ростсельмаш» технологический процесс совмещенного обезжиривания и фосфатирования внедрен на участках подготовки поверхности:

— бункеров, крыш и воздуховодов (взамен фосфатирующего грунта), годовой экономический эффект 48 тыс. руб.;

— боковин копнителя (взамен раздельного обезжиривания и фосфатирования), годовой экономический эффект 18 тыс. руб.;

— панелей и других деталей (взамен раздельного обезжиривания и фосфатирования), экономический эффект 15 тыс. руб.

На Павлодарском тракторном заводе указанный процесс внедрен на участке подготовки поверхности кабин и других облицовочных деталей и узлов с ориентировочным экономическим эффектом 20 тыс. руб./год.

Технологический процесс совмещенного обезжиривания и фосфатирования рекомендуется нами для внедрения на тех заводах отрасли, которые испытывают затруднения с производственными площадями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дриблин Л. Ф. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 2, с. 47—50.
2. Передовые методы окраски в СССР и за рубежом. М., НИИТЭХИМ, 1970.
3. Крутиков А. Ф. Авт. свид. 224250. «Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1968, № 25, с. 126.
4. Крутиков А. Ф. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 4, с. 50—51.
5. Трепак Н. М. и др. Авт. свид. 313910. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1971, № 27, с. 105.
6. Арабаджан А. С., Носенко В. В. В кн.: Новые химические способы подготовки поверхности изделий из черных и цветных металлов под защитные покрытия». Харьков, Комитет по коррозии и защите металлов ВСНТО, с. 58—59, 1972.

Ответы на вопросы по применению лакокрасочных материалов

545. Вопрос. Какие эмали ярких расцветок можно применить для декоративной отделки алюминиевых деталей музыкальных инструментов?

Ответ. Для подобной цели используются эмали МЧ-13 мочевино-формальдегидные (ГОСТ 8785—58), меламино-алкидные МЛ-152 (ГОСТ 18099—72) и МЛ-1110 (ТУ 6-10-1102—74). Их следует наносить по слою фосфатирующего грунта.

546. Вопрос. Можно ли применить лак ХСПЭ (на основе хлорсульфированного полиэтилена) для защиты поверхности от воздействия щелочных и кислых водных сред?

Ответ. Согласно опытным данным, лак ХСПЭ (ВТУ НИИЖБ—67) применяется для защиты металлоконструкций, эксплуатируемых в загазованной среде слабой и средней степени агрессивности. Подробно см.: «Руководство по защите строительных металлоконструкций, работающих в агрессивных средах в различных климатических условиях». М., Стройиздат, 1974. 206 с.

547. Вопрос. Какие новые лакокрасочные материалы можно применить для защиты пружин и штанг стабилизатора автомобилей?

Ответ. На основании проведенных работ, для окраски таких деталей можно рекомендовать эмаль хлоркаучуковую марки КЧ-190 (ТУ 6-10-910—74).

548. Вопрос. Какой лакокрасочный материал можно применить для окраски магниевых сплавов, эксплуатируемых при температуре 300 °С?

Ответ. В качестве материала для термостойкого (до 300 °С) покрытия используют эмаль КО-88 (ГОСТ 15081—69). Она наносится как по магниевым, так и по стальным поверхностям в 2 слоя без грунта.

549. Вопрос. Какой краской можно нанести маркировку на изделие, изготовленное из стали и латуни?

Ответ. Для маркировки поверхностей из стали и латуни можно применить краску ФЛ-59 (ТУ 6-10-1043—70). Она наносится резиновым штампом. Сушка «от пыли» 10 мин при 18—22 °С, полная — не более 24 ч.

550. Вопрос. Какой недефицитный лак можно применить для декоративной отделки металлических изделий, эксплуатируемых в помещении?

Ответ. Если к покрытию не предъявляются повышенные требования по декоративности, можно применить масляно-смоляные лаки общего потребления (4 с, 6 с и т. д.) согласно ГОСТ 5470—50.

551. Вопрос. Равноценна ли замена грунтовки ГФ-020 грунтовкой ГФ-0119?

Ответ. Такая замена только улучшит защитные свойства покрытия, так как грунтовка ГФ-0119 (ТУ 6-10-1399—73) содержит в пигментной части хроматные пигменты, обладающие пассивирующей способностью. Области применения ее те же, что и грунтовки ГФ-020. Преимуществом грунтовки ГФ-0119 является также меньшая склонность к образованию осадка при хранении и использовании.

552. Вопрос. Какой нитроэмалью можно заменить белую эмаль НЦ-25 при отделке кухонной или детской мебели, изготовленной из древесно-стружечных плит?

Ответ. В настоящее время промышленностью изготавливается эмаль НЦ-257 (ТУ 6-10-999—70) белая матовая, покрытие которой превосходит покрытие эмалью НЦ-25 по внешнему виду, твердости и скорости сушки.

А. С. Крессова

553. Вопрос. По какой технологической схеме следует окрашивать стальной плавательный бассейн? Требования к покрытию: стойкость к пресной хлорированной воде с температурой до 30 °С, эластичность, стойкость к вибрации.

Ответ. Для окраски плавательного бассейна по аналогии можно применить следующие схемы покрытий:

1. Грунтовка ХС-04 — 1 слой
   Эмаль ХС-76 (или ХС-710, или ХС-558) — 4 слоя
2. Грунтовка ВЛ-05 — 1 слой
   Эмаль ХС-769П — 5 слоев

Указанные схемы используются при окраске цистерн для питьевой воды на судах и отвечают изложенным в вопросе требованиям.

Э. Ф. Ицко

554. Вопрос. Какова жизнеспособность рабочих составов фосфатирующих грунтовок?

Ответ. Жизнеспособность фосфатирующих грунтовок ВЛ-02, ВЛ-023 (ГОСТ 51414—72) и ВЛ-08 (ГОСТ 1207—67) после смешения основы, кислотного разбавителя и растворителя зависит от температуры хранения и составляет:

От —10 до +10 °С — 24 ч
От +10 до +20 °С — 8 ч
От +20 до +30 °С — 6 ч
От +30 до +40 °С — 4 ч

По истечении этого срока, несмотря на отсутствие признаков потери жизнеспособности (увеличение вязкости более, чем на 20%, гелеобразование), пользоваться фосфатирующими грунтовками не рекомендуется, так как их защитные свойства значительно ухудшаются.

555. Вопрос. Можно ли для экономии лакокрасочных материалов добавлять в эмали НЦ-132, ГФ-92-С, ХСЭ-23, ПФ-115 и грунтовку ГФ-020 10% талька?

Ответ. В эмали и грунты нельзя добавлять тальк, так как при этом нарушится объемная концентрация пигментов, что приведет к ухудшению физико-механических и защитных свойств покрытий.

ГИПИ ЛКП

Стандарты и ТУ

Перечень ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности, утвержденных В/О «Союзкраска» в сентябре—октябре 1974 г.

Наименование материала в соответствии с ГОСТ 9825—73	Номер ТУ	Взамен ТУ	Срок	
			введения	действия
Лак ПЭ-265	ТУ 6-10-1445—74 утв. 18. IX—74	ВТУ НЧ 34-10—72	1. XI—74	До 31. XII—75
Лак НЦ-292	ТУ 6-10-1452—74 утв. 15. IX—74	Впервые	1. XI—74	До 1. XI—79
Эмаль ПФ-167	ТУ 6-10-741—74 утв. 9. X—74	МРТУ 6-10-741—68	1. XII—74	До 1. XII—79
Эмаль ПФ-237 белая	ТУ 6-10-770—74 утв. 13. IX—77	МРТУ 6-10-770—68	1. XI—74	До 1. XI—79
Эмали ХС-1168 различных цветов	ТУ 6-10-1454—74 утв. 16. IX—74	Впервые	1- XI—74	До 1. XI—79
Эмаль ХС-1169 антикоррозионная	ТУ 6-10-1453—74 утв. 16. IX—74	Впервые	1. XI—74	До 1. XI—79
Краски, готовые к применению, МА-22КЧ	ТУ 6-10-1452—74 утв. 13. IX—74	Впервые	1. XI—74	До 1. XI—76
Белила титановые, готовые к применению, марки ПФ-24	ТУ 6-10-1443—74 утв. 13 IX—74	Впервые	1. XI—74	До 1. XI—76
Паста полировочная № 291	ТУ 6-10-737—74 утв. 4- X—74	МРТУ 6-10-737—68	1. XII—74	До 1. XII—79
Профилактический состав	ТУ 6-10-574—74 утв. 25. X—74	МРТУ 6-10-574—67	1. XII—74	До 1. I—76
Кальцит-наполнитель	ТУ 6-10-1222—74 утв. 25. X—74	ТУ 6-10-1222—72	1. XI—74	До 1. XI—76
Ускоритель № 31	ТУ 6-10-1444—74 утв. 18. IX—74	ВТУ НЧ 34-8—72	1. XI—74	До 31. XII—75
Набор художественных масляных красок № 16/15	ТУ 6-10-685—74 утв. 31. X—72	МРТУ 6-10-685—67	1. I—75	До 1. I—80
Эмаль В-ФЛ-149 черная	ТУ 6-10-779—74 утв. 30. X—74	МРТУ 6-10-779—68	I. 1—75	До 1. I—80

Перечень изменений, внесенных в ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности и утвержденных В/О «Союзкраска» в сентябре—октябре 1974 года

Номер ТУ	Наименование материала	Номер изменения и дата его утверждения
ТУ 6-10-1034—70	Лак АС-548 покровный	Изменение № 4 от 24.IX—74
ТУ 6-10-1270—72	Лак БТ-5101	Изменение № 1 от 25.X—74
ТУ 6-10-1032—74	Эмаль АС-576 грунтовочная	Изменение № 4 от 24.IX—74
ТУ 6-10-1195—71	Белила свинцовые водной пастой	Изменение № 1 от 30.X—74
ТУ 6-10-629—74	Набор акварельных художественных красок «Ленинград»	Изменение № 1 от 31.X—74

Сулимова К. Т., Минаева К. Т.

Зарубежная наука и техника

УДК [047]667.633:667.621.264

Развитие производства эмульсионных красок за рубежом

(Обзор литературы)

Р. Г. КОРОЛЕВА, Г. И. ИЛЬЧЕНКО
(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Интенсивный рост производства водоразбавляемых лакокрасочных материалов вызван усилившейся в последние годы борьбой за защиту окружающей среды от промышленных загрязнений. За последние 10 лет ежегодный прирост потребления водоэмульсионных красок на мировом рынке составляет 8—9% [1, 2].

В США в 1969 г. водоэмульсионные краски составили 65% от использованных для внутренних работ, а для наружных работ — до 40% [3]. За последние 5 лет выпуск водоэмульсионных красок достиг 85—90% от общего производства матовых красок для внутренних работ и ≈50% от производства красок для наружных работ [4]. По прогнозу, к 1980 г. объем производства водоэмульсионных красок для наружных работ составит [2] 66% (1489,6 тыс. т).

Структура сбыта латексов и дисперсий в лакокрасочную промышленность США [5] приведена ниже (тыс. т):

	1961 г.	1975 г.
Стиролбутадиеновые	145	317
Поливинилацетатные (ПВА)	63	235
Акриловые	31	204
Поливинилхлоридные	9	22

Ожидают, что производство ПВА и акриловых дисперсий к 1980 г. удвоится, а стиролбутадиеновых — сократится [2]. Потребность в ПВА дисперсиях в Японии в течение последних лет возрастает примерно на 20% в год и, как полагают [6], достигнет 100 тыс. т в 1974 г. В лакокрасочную промышленность идет 25% ПВА дисперсий [7].

Растет тенденция к вытеснению красок на растворителях эмульсионными красками во всех декоративных покрытиях. Краски на гомополимерах винилацетата уступают место краскам на сополимерах винилацетата, акриловых и стиролакриловых дисперсиях. Полагают, что стиролакрилаты будут основным типом связующего в красках для внутренних работ, в то время как чистые акрилаты и сополимеры винилацетата найдут применение в красках общего назначения и для наружных работ. При этом акрилаты обеспечивают лучшую атмосферо- и цветостойкость [8].

В ближайшем будущем будет неуклонно расти также применение водоэмульсионных лакокрасочных материалов и в промышленности, в частности для окраски рулонного металла, покрытий по дереву (грунтовки для оконных рам и т. д.) и антикоррозионных грунтовок [9].

С 1965 г. выпускаются полуглянцевые и глянцевые дисперсионные краски для внутренних работ главным образом на основе акриловых латексов. Особое значение в производстве глянцевых красок имеет [10] дисперсность эмульсии, а также тип пигментов и других компонентов краски (загустителей, коалесцирующих добавок и т. д.). Получены полуглянцевые краски на основе сополимеров винилацетата, модифицированные щелочерастворимой акриловой смолой. Краски имеют вполне удовлетворительное качество и невысокую стоимость [11]. Разработаны глянцевые эмульсионные краски, в которых пигмент диспергирован в растворе канифоли. Разбавляя эту дисперсию специальной сополимерной эмульсией, получают глянцевую краску с пигментными частицами в смоляной оболочке [12]. Ожидается, что эмульсионные самоотверждающиеся краски для наружных работ начнут конкурировать с алкидными глянцевыми покрытиями. Так, в США уже выпускаются полуглянцевые эмульсионные акриловые краски. В них используют грубодисперсные эмульсии и пропиленгликоль в качестве коалесцирующего агента. Аналогичные продукты в последние 3 года появились в Англии, однако

они не получили [13—16] большого распространения вследствие традиционного спроса на высокоглянцевые краски, а также специфичности климата Англии (с более высокой, чем в США, влажностью).

Все шире применяют тиксотропные эмульсионные краски. Особое внимание при этом уделяется наполнителям, среди которых следует отметить прокаленные алюмосиликаты, обеспечивающие особенно высокую укрывистость и жесткость покрытий, водные каолины, улучшающие стойкость покрытий к «проседаемости», алюмосиликаты, полученные методом ультрафлотации, и коллоидный аттапульгит, который кроме реологических характеристик улучшает стойкость к появлению плесени. Водные каолины повышают укрывистость красок полуглянцевых для внутренних работ и открывают путь к созданию глянцевых латексных красок [17].

Большой интерес у изготовителей эмульсионных красок вызывает применение предварительно диспергированных в воде пигментов и наполнителей (двуокиси титана, каолина, карбоната кальция и т. д.) и в виде так называемых пульп. Такие дисперсии выпускаются с содержанием сухого вещества примерно на 7% меньшим максимально допустимого, что позволяет устранить образование агломератов. Исключается также нежелательный эффект разрушения оболочки поверхностно-активных веществ на пигменте в высоковязкой суспензии, в результате чего снизилась бы укрывистость. Необходимые тиксотропные добавки рекомендуется вводить в самом конце процесса приготовления пульпы [18—19]. Внедрение пульп позволило автоматизировать производство эмульсионных красок благодаря применению линии непрерывной и регулируемой подачи исходных материалов из различных баков-хранилищ. Таким способом уже получают глянцевые и матовые краски. По данным фирмы Dupon (США), за счет использования 500 т пигментной двуокиси титана в виде пульпы достигается экономия в 14 тыс. дол. в год. Стоимость линии подачи пульпы для одного сорта пигмента составляет примерно 60—70 тыс. дол., для двух сортов — 70—90 тыс. дол. [19—20].

Краски на основе стиролакриловых латексов. Сведения о производстве стиролбутадиеновых латексов в последние годы малочисленны [21]. Как уже указывалось выше [2], производство этих продуктов будет сокращаться. Однако значительное развитие получили стиролакриловые сополимеры. Сравнительно недавно фирмой Hulls (ФРГ) разработан стирольный полимер Litex A 10, пластифицированный сложным эфиром и рекомендованный в краски для внутренних и наружных работ [22]. Стиролакриловые сополимеры находят применение в промышленных покрытиях. На основе стиролакрилового латекса 8403 фирмы National Starch & Chemicals (США) разработаны водоразбавляемые грунты по металлу [23]. Такие же грунты получены [24] на стиролакриловой эмульсии Vinacryl 7175 фирмы Vinyl Products (Англия). Эмульсия на сополимере Synthemul 40-422 фирмы Reichhold Chemicals (США) рекомендуется для эмульсионных грунтов и отделочных красок [25]. Стиролакриловая эмульсия Dynolex AS-255 шведской фирмы DYNO Industries предложена для внутренних и наружных окрасок по дереву и бетону. Температура пленкообразования эмульсии 20 °C [26]. Прочное положение на мировом рынке имеют стиролакриловые эмульсии серии Mowilith фирмы Hoechst AG (ФРГ). На сополимере сложного эфира акриловой кислоты разработаны эмульсии Mowilith VP 771 (50%-ная), Mowilith VP 7720 (45%-ная) и Mowilith 7730 (50%-ная), рекомендуемые для высококачественных и глянцевых покрытий [27].

Краски на основе гомо- и сополимеров винилацетата. В Англии уже довольно широко применяются для эмульсионных красок общего назначения сополимеры винилацетата с этиленом [28—30]. Они обеспечивают хорошую стабильность и укрывистость даже при низкой объемной концентрации пигмента (ОКП). Высокий молекулярный вес полимера способствует увеличению вязкости системы, а также хорошей атмосферостойкости и эластичности пленки [29]. Сополимер винилацетата с этиленом Vinamul 6705 фирмы Vinyl Products позволяет получать дешевые краски с отличной водостойкостью и стойкостью к щелочам на подложках из свежего бетона [31]. Виниловая эмульсия Vanweld 323 фирмы British Oxigen Chemicals имеет в основе полимер, прочно обволакивающий частицы пигмента и наполнителя и обеспечивающий стабильность дисперсии. Продукт дает 23%-ную экономию за счет стоимости сырья [32]. Дешевая ярко-белая виниловая краска для внутренних работ, выпущенная английской фирмой Signpost Paints с марочным названием Thrift, пигментирована двуокисью титана, полученной по хлорному способу [33]. Опытная эмульсия на основе сополимера с этиленом Vinnapas EZ 15/3 фирмы Wacker — Chemie (ФРГ) имеет сухой остаток 54%; рекомендована в краски для наружных и внутренних работ и обеспечивает хороший розлив и технологические свойства [34]. Выпускаемая в Голландии эмульсия Synresyl CO50 на основе сополимеров винилацетата с винилверсататом позволяет получать дешевые водостойкие краски с высокой вязкостью и высокой ОКП. Эмульсия Synresat D 33160X предложена для промышленных грунтовок холодной и горячей сушки [35]. Шведской фирмой DYNO Industries разработаны поливинилацетатная дисперсия Dynolex V-653 для внутренних работ и дисперсия на сополимере винилацетата с версататом — Dynolex VV-804 для внутренних и наружных работ [26].

Краски на акриловых полимерах и сополимерах. Акриловые полимеры все шире используются в промышленных и непромышленных покрытиях [36—37]. Создана акриловая эмульсия для глянцевых, полуглянцевых и матовых красок. Модифицированный акриловый терполимер улучшает текучесть и розлив полуглянцевых и глянцевых красок для внутренних работ. Одна из фирм выпустила на рынок три акриловых полимера для промышленных покрытий. Первый предназначен для грунтов по дереву, отверждаемых при нормальной температуре или слабом нагреве. Второй — для покрывных слоев при окраске деревянных панелей или мебели. Третий пригоден для различных подложек и придает пленкам стойкость к воде и детергентам. Сообщается о разработке акрилового полимера Rhoplex AC 507 фирмы Rohm & Haas (США) для глянцевых и полуглянцевых фасадных красок. Полимер обеспечивает хороший розлив и пленкообразование, высокий начальный глянец и его сохранность. Пленка стойка к загрязнениям, не мелит. Покрытие можно наносить по дереву и алюминию [36, 37]. Новая акриловая эмульсионная краска A-C-lat фирмы Kurt Herberts (ФРГ) отличается высокой атмосферостойкостью, стойкостью к пожелтению, хорошим белым цветом, высокой укрывистостью и сплошностью пленки [38].

На XXIV выставке OCCA 1972 г. был представлен ряд акриловых эмульсий фирмы Rohm & Haas (США), реологические характеристики которых позволяют получать толстослойные покрытия методом безвоздушного распыления [39, 40]:

— Primal AC-507 — акриловая эмульсия для покрытий с длительным сроком службы и стойким глянцем;

— Primal AC-388 — акриловое связующее для универсальных красок с регулируемым пленкообразованием;

— Primal MV-1 — для покрытий с высокой атмосферостойкостью и механической прочностью, в том числе для покрытий по металлу.

Краски на основе Primal MV-1 были использованы в качестве грунтовок при окраске бортов и внутренних поверхностей буксиров. Система из одного слоя акрилового грунта и трех слоев эпоксидной краски хорошо сохранилась: после двух лет эксплуатации потребовалось только возобновление верхнего слоя [40].

Метакриловая дисперсия Plextol 540 с температурой пленкообразования 20 °C рекомендована фирмой Röhm GmbH (ФРГ) в универсальные эмульсионные краски для внутренних и наружных работ [41]. Высокоглянцевая акриловая краска Polycolor — Hochglanzfarbe фирмы Unitecta Oberflächenschutz GmbH (ФРГ) предназначена для внутренних и наружных работ, покрытие стойко к мытью и атмосферным воздействиям [42].

Акриловый аквазоль AquaMet 100 с температурой сушки 177 °C (12 мин) дает прочные декоративные рельефные или гладкие покрытия для стали и алюминия различных цветов, глянцевые или матовые [43]. Шведской фирмой DYNO Industries в серии Dynolex выпущены акриловые дисперсии Dynolex A-081 и Dinolex A-303 с температурой пленкообразования 0 °C и 12 °C, предназначенные для получения красок для внутренних и наружных работ [26].

Ведутся широкие разработки винилацетатакриловых и стиролакриловых сополимеров для связующих промышленных покрытий [44].

Краски на разных сополимерах. Среди других водоразбавляемых материалов следует отметить краску Nelthane 300 на основе полиуретановой эмульсии с окисью цинка в качестве консерванта. При нанесении в один слой краска обеспечивает получение атмосферостойкого самоочищающегося покрытия [45]. Водоразбавляемая эпоксидная система Aquadette английской фирмы Dufay Paints предложена в качестве судовой краски для балластных и грузовых танков. Толщина двухслойного покрытия достигает 200 мкм [46]. На основе эпоксидной водной эмульсии выпущена также антикоррозионная краска для сплавов цветных металлов [47]. Из водоэмульсионной краски Maro-

lit фирмы Farbwerke Kunsdorf (ФРГ) получают матовые эластичные покрытия с высокой адгезией к различным подложкам, водостойкостью и огнезадерживающими свойствами. Выпускаются два типа красок: Marolit A — для наружных работ и Marolit B — для внутренних работ. Связующее неизвестно [48].

Разработан ряд промышленных водоразбавляемых покрытий (холодной или горячей сушки) серии H-Aquarius на основе полиэфирных, акриловых и виниловых эмульсий, наносимых различными методами. Фирма-изготовитель [49] Hartin Paint & Filler (США).

Английской фирмой ICI выпущены две белые эмульсионные краски, предназначенные для строительных покрытий: белая краска с наполнителями для покрытий ярких тонов и белая краска для подцветок или покрытий пастельных оттенков [50].

Добавки для эмульсионных красок. Разработанная фирмой Baker Castor Oil добавка Castung 235 (производное касторового масла) улучшает адгезию латексных грунтов к металлу, по-видимому, за счет вытеснения атмосферных газов с поверхности металла и образования поперечных связей между маслом и поглощенным кислородом [51]. Расширен ассортимент диспергаторов. Новый запатентованный диспергатор Displex G 40, выпускаемый в виде водного раствора с 40%-ным содержанием активного вещества, растворим в гликоле, улучшает глянец и частично укрывистость [52]. Диспергатор XD 7321 фирмы Nordmann, Rassmann (ФРГ) предназначен для эмульсионных красок с высокой ОКП. Добавка вводится в виде водного раствора в количестве 0,3—0,8% от общего содержания пигментов и наполнителей [53]. К жидким диспергаторам фирмы Nopco Ness (США) прибавился Nopcosant C — анионный полимер с низким пенообразованием, позволяющий увеличить содержание твердой фазы в красках с неорганическими и органическими пигментами [54]. Водоразбавляемая добавка — диспергатор TS 1109 фирмы Cole Polymers (Англия) обеспечивает [55] быстрое смачивание пигментов и наполнителей (в том числе двуокиси титана, осажденного карбоната кальция, мела, бланфикса, талька и каолина).

В качестве смачивающих добавок применяются Color-Spers 188-A фирмы Nopco (США) — неионное ПАВ, улучшающее цвет, глянец и розлив [56] и соевый лецитин W, эффективный уже при концентрации 0,5—1% в пересчете на сухой пигмент [57].

Органический несиликоновый антивспениватель Bubble Breaker 700 фирмы Witco Chemical (США) вводится для предотвращения пенообразования при нанесении полуглянцевых красок [58]. Для этой же цели применяется неионогенная поверхностно-активная маслянистая жидкость Irgarol ND 33 фирмы CIBA-Geigy [59].

Появились новые марки загустителей: Hydrocarb 90 фирмы Omya GmbH (ФРГ) [60], Viscalex EP 30 (на основе акрилового сополимера) фирмы Allied Colloids (Англия) [61], Methocel K 15 HS и Methocel XD 7551 M (производные целлюлозы) фирмы Nordmann, Rassmann (ФРГ) [62].

Добавка Alcaton предупреждает флокуляцию пигментов и регулирует pH эмульсионных красок при хранении [63].

Добавки Tinopal 2 BF и Unitex OB фирмы CIBA-Geigy (ФРГ) применяются как оптические отбеливатели для белых и светлых эмульсионных красок [64].

Эффективным консервантом эмульсионных красок служит жидкий фунгицид Product X550 на основе оловоорганических соединений, выпускаемый [65] фирмой CIBA-Geigy (ФРГ). Для консервации при хранении в таре рекомендуются Preventol CMK и его натриевые соли Preventol ON Extra DI и D2 фирмы Bayer (ФРГ), хорошо растворимые в воде. Малорастворимые Preventol A1, A2 и A4 обеспечивают фунгицидные свойства при эксплуатации покрытий [66].

Для замены свинец- и ртутьсодержащих консервантов предложены продукты Primal E-726 и Microbiocide M-8 английской фирмы Lenning Chemical [67] и Nopcocide N-96 (2,4,5,6-тетрахлоризофталонитрил) фирмы Nopco Chemical (США) [68].

Стабильности эмульсий [69] и красок [70—72] уделяется значительное внимание. Для определения влияния природы и количества компонентов на текучесть эмульсионных красок проводились измерения на приборе, позволяющем непрерывно наблюдать течение краски. Форму профиля жидкой краски, полученного с помощью гребня, наблюдали посредством осциллоскопа. Снижение высоты профиля регистрировалось, как функция времени [73, 74]. Исходя из известных теорий коалесценции полимерных частиц, изучали влияние молекулярного веса и структуры полимера на эксплуатационные свойства виниловых сополимеров [75]. Установлена линейная зависимость между светорассеивающей способностью эмульсионных красок и соотношением пигмент — наполнитель с учетом общей ОКП. Испытания, проведенные при различной объемной концентрации двуокиси титана, дают возможность определить КОКП. Получены характерные V-образные кривые с отчетливыми минимумами, соответствующими критической ОКП. Установлена зависимость последней от типа эмульсии и ее дисперсного состава. Зная КОКП, можно прогнозировать свойства пленки при концентрации пигмента выше этого уровня, например светорассеивающую способность, стойкость к загрязнениям, механическую прочность и др. [76].

Описан простой и быстрый способ определения КОКП, основанный на изменении оттенка сухих пленок в зависимости от ОКП [77]. Для исследования объемного состава пленок эмульсионных красок с высокой ОКП использовали новый параметр ОПП (VVP) — объемный процент пустот. Подтверждено увеличение общей пористости пленки с повышением ОКП в водоэмульсионных покрытиях и покрытиях на растворителях. Варьирование ОКП, скорости и температуры сушки вызывает изменение характеристик пленки [78, 79].

При изучении укрывистости латексных красок, содержащих пигментную двуокись титана различной маслоемкости, было установлено, что при пористости <48% пигменты с низкой маслоемкостью обеспечивают бо́льшую укрывистость на единицу пористости. При пористости 48—62% максимальную укрывистость имели пигменты средней маслоемкости, при пористости >62% лучшие результаты были получены с пигментами высокой маслоемкости [80].

Полагают, что при введении в порошкообразные мочевинные смолы двуокиси титана повышаются укрывистость и экономичность эмульсионных красок. Обработка двуокиси титана триэтаноламином в сочетании с сорбитолом или манитолом улучшает диспергируемость пигмента и стабильность готовой дисперсии, особенно в системах с высоким содержанием ионов кальция и магния. Хорошую укрывистость и пленкообразование обеспечивало применение двуокиси титана, обработанной 5—10% окиси алюминия и 3—10% двуокиси кремния [18]. Эмульсионные краски, пигментированные двуокисью титана и смесью двуокиси титана с окисью цинка, подцвечивались некоторыми органическими и неорганическими пигментами. Результаты натурных испытаний показали, что окись цинка обнаруживает преимущества также в присутствии цветных пигментов, однако концентрация ее должна определяться опытным путем [81]. Натурные испытания ряда поливинилацетатных эмульсионных красок, содержащих карбонат цинка и (или) окись цинка, показали, что составы с более низкой ОКП смеси окиси цинка и карбоната цинка имели хорошую стойкость к мелению и пожелтению. Отсутствие роста плесени на красочных пленках с одним карбонатом цинка свидетельствует, что этот пигмент имеет фунгицидные свойства и может быть использован в соединении с окисью цинка вместо любого другого наполнителя [82].

Изучение пораженных грибками и плесенью красок показало, что окись цинка не всегда эффективна. Универсальные фунгицидные свойства обнаружены у дитиокарбамата. Для борьбы с плесенью рекомендуется дезинфицирование пораженной подложки белильным щелоком [83, 84].

Разработан способ определения дисперсного состава латексов на основе винилхлорида, винилхлоридэтилена и винилацетатэтилена путем фракционированного отстаивания. Заданная концентрация альгинатов натрия и алюминия позволяет отбирать только те латексные частицы, диаметр которых переходит критический предел. С помощью калибровочной кривой можно получить интегральные зависимости распределения частиц с диаметром 500—10 000 Å для любых латексов [85]. Математически определено влияние распределения коалесцирующих добавок в критический период образования пленки. Выведены уравнения зависимости пластифицирующей эффективности коалесцирующих добавок от их количества и распределения, от температуры стеклования полимера. На основе уравнений можно рассчитать минимальную температуру пленкообразования [86].

Принимая во внимание термопластичную природу водоразбавляемых смол, в частности поливинилацетата, изучали влияние условий нанесения краски на свойства покрытия с учетом относительной влажности, температуры и коалесцирующих добавок. Структуру пленки исследовали при помощи электронного микроскопа [87].

Установлено, что повышение относительной влажности благоприятно сказывается на формировании пленки, улучшая ее прочностные свойства.

Выводы

Как видно из изложенного материала, производство водоэмульсионных красок за рубежом неуклонно возрастает, все более вытесняя краски на растворителях. По-прежнему наблюдается тенденция снижения роста производства красок на основе стиролбутадиенового латекса и увеличения роста производства красок на основе гомо- и сополимеров винилацетата и особенно акриловых сополимеров. Расширяется ассортимент красок для строительных работ за счет использования сополимерных дисперсий, позволяющих при улучшении качества и создании новых свойств покрытий (глянец, щелочестойкость и др.) снизить их стоимость путем сочетания в сополимерах акриловых мономеров с более дешевыми сомономерами — стиролом и винилацетатом. Кроме традиционных пленкообразователей (стиролбутадиеновый латекс, дисперсии поливинилацетата и сополимеров винилацетата, акрилатные латексы) разрабатываются дисперсионные связующие на основе алкидных, уретановых и эпоксидных смол.

Помимо строительства водоэмульсионные краски находят все более широкое применение в других областях промышленности. Разрабатываются антикоррозионные водоэмульсионные краски для нанесения по металлическим поверхностям, в частности для окраски рулонного металла. При этом получают покрытия как холодной, так и горячей сушки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Butler G. B. Canad. Paint a. Finishing, 1971, v. 45, № 1, p. 137.
2. Chem. Market Abstr., 1973, v. 65, № 2, p. 159.
3. Chem. Market Abstr., 1970, v. 62, № 7, p. 794.
4. Chem. Market Abstr., 1970, v. 62, № 3, p. 252.
5. Chem. a. Eng. News, 1972, v. 50, № 34 (VIII), p. 11—12.
6. Japan Chem. Week, 1970, v. 11, № 550 (XI), p. 4.
7. Japan Chem. Week, 1971, v. 12, № 563 (II), p. 4.
8. Brushwell W. Am. Paint J., 1972, v. 57, № 11 (X), p. 73—74.
9. Becalick A J. of OCCA, 1971, v. 54, № 5, p. 481—482.
10. Rankin J. K. Pitture e Vernici, 1970, v. 46, № 5, p. 181—191.
11. Levinson S. e. a. Am. Paint J., 1970, № 22 (XI), p. 58—60.
12. Meier B Ind. Finishing a. Surface Coatings, 1970, v. 22, № 269, p. 26, 46; WSCA, 1971, v. 44, № 326 (IV), p. 4086.
13. Paint, Oil a. Colour J., 1970, v. 157, № 3721 (II), p. 324.
14. McLean A. Paint Manuf., 1971, v. 41, № 7, p. 25—30.
15. Am. Paint Technol., 1971, v. 35, № 6, p. 32—36.
16. Brushwell W. Am. Paint J. 1970, v. 55, № 3 (VIII), p. 70—77.
17. Dankwerth A. J. Am. Paint Conv. Daily, 1970, v. 55, № 19 (X), p. 30, 32.
18. McLean A. Paint Manuf., 1973, v. 43, № 3, p. 25.
19. Canad. Paint a. Finishing, 1973, v. 47, № 3, p. 46.
20. Am. Paint J., 1973, v. 57, № 50 (III), p. 58.
21. Warson H. Polymers, Paint a. Colour J., 1971, v. 160, № 3801 (IX), p. 259—263.
22. Farbe + Lack, 1972, Bd. 78, № 1, S. 83.
23. Am. Paint J., 1972, v. 57, № 27 (III), p. 63.
24. Pigment a. Resin Technol., 1972, v. 1, № 3, p. 5—13.
25. Chem. Market Abstr., 1970, v. 62, № 9, p. 1095.
26. Farbe + Lack, 1973, Bd. 79, № 2, S. 162.
27. Defazet, 1973, Bd. 27, № 7, S. 310—311.
28. Mers I. A Polymers, Paint a. Colour J., 1971, v. 160, № 3807 (XII), p. 599—601.
29. Brushwell W. Am. Paint J., 1971, v. 56, № 11 (X), p. 68; 1970, v. 55, № 4 (III), p. 76—80.
30. Edser M. N. Paint Manuf., 1972, v. 42, № 9, p. 36—37.
31. Paint, Oil a. Colour J., 1970, v. 157, № 3729 (IV), p. 681.
32. Prod. Finishing, 1970, v. 23, № 12, p. 70.
33. Polymers, Paint a. Colour J., 1973, v. 163, № 3845 (V), p. 516.
34. Defazet, 1973, Bd. 27, № 7, S. 311—312.
35. Deut. Farben-Z., 1971, Bd. 25, № 1, S. 43.
36. Brushwell W., Am. Paint J., 1972, v. 57, № 7 (IX), p. 70.
37. Paint a. Varn. Prod., 1971, v. 61, № 2, p. 25—300.
38. Defezet — Aktuell, 1972, Bd. 26, № 11, S. 559.
39. Paint Manuf., 1972, v. 42, № 4, p. 35.
40. Prod. Finishing, 1973, v. 26, № 3, p. 56.
41. Farbe + Lack, 1972, Bd. 78, № 8, S. 792.
42. Chem. Ind., 1972, v. 24, № 12, p. 801.
43. Ind. Finishing, 1972, v. 48, № 9, p. 74.
44. Weigel J. E. Paint a. Varn. Prod., 1973, v. 63, № 3, p. 37—40.
45. Am. Paint J., 1972, v. 57, № 14 (X), p. 81.
46. Shipruilding a. Shipping Records, 1971, v. 117, № 7/8/9 (II), p. 75.
47. Herezog A. e. a. SAMPEI, 1970, v. 1, № 6, p. 25—30; Chem. Abstr., 1971, v. 74, № 12 (III), p. 73.
48. Farbe + Lack, 1972, Bd. 78, № 11, S. 1135.
49. Ind. Finishing, 1972, v. 48, № 10, p. 600.
50. Farbe + Lack, 1973, Bd. 79, № 3, S. 264.
51. Ind. Finishing, 1972, v. 48, № 10, p. T35.
52. Chim. des Peint, 1972, v. 35, № 9, p. 312.
53. Defazet — Aktuell, 1972, Bd. 26, № 12, S. 631.
54. Pigment a. Resin Technol., 1972, v. 1, № 8, p. 31.
55. Pigment a. Resin Technol., 1972, v. 1, № 8, p. 30.
56. Paint a. Varn. Prod., 1973, v. 63, № 7, p. 30.
57. Ind. della Vernice, 1973, v. 27, № 5, p. 27—28.
58. Am. Paint J., 1973, v. 58, № 5 (VIII), p. 83.
59. Defazet — Aktuell, 1973, Bd. 27, № 1, S. 21.
60. Defazet — Aktuell, 1972, Bd. 26, № 12, S. 631.
61. Chem. Age Int., 1972, v. 105, № 2787 (XII), p. 12.
62. Defazet — Aktuell, 1972, Bd. 26, № 12, S. 631.
63. Ind. della Verice, 1973, v. 27, № 5, p. 27.
64. Defazet — Aktuell, 1973, Bd. 27, № 1, S. 21.
65. Defazet — Aktuell, 1973, Bd. 27, № 1, S. 21.
66. Paint Manuf., 1973, v. 43, № 5, p. 40.
67. Chim. des Peint, 1972, v. 35, № 10, p. 348.
68. Chem. Market Abstr., 1972, v. 64, № 11, p. 913.
69. Thuse C., Desay S. J. Colour Sci., 1971, v. 10, № 3, p. 6—12; Chem. Abstr., 1972, v. 76, № 22, p. 113.
70. Kitahara A. I. Japan Soc. Col. Mat., 1972, v. 45, № 10, p. 571—576; WSCA, 1973, v. 46, № 372, p. 606.
71. Mathisen E. Färg och Lack, 1972, Bd. 18, № 5, S. 92—103; WSCA, 1972, v. 45, № 364 (X), p. 11374.
72. McEwan I. J. Paint Technol., 1973, v. 45, № 583 (VIII), p. 33—34.
73. Lehmann H., Salzwedel M. XI FATIPEC Congress book, 1972, p. 575—780; WSCA, 1972, v. 45, № 366 (XII), p. 13551.
74. Am. Paint J., 1973, v. 57, № 47 (V), p. 73.
75. Scatena J. e. a. XI FATIPEC Congress book, 1972, p. 289—294; WSCA, 1972, v. 45, № 366 (XII), p. 13554.
76. Holzinger F. XI FATIPEC Congress book, 1972, p. 143—153; Farbe + Lack, 1972, Bd. 78, № 10, S. 976.
77. Demol P. XI FATIPEC Congress book, 1972, p. 537—543; WSCA, 1972, v. 45, № 366 (XII), p. 13544.
78. Kruger C., Simonetti F. XI FATIPEC Congress book, 1972, p. 443—449; WSCA, 1972, v. 45, № 366, p. 13545.
79. Casarini A. Paint Manuf., 1973, v. 43, № 4, p. 10—12.
80. Stieg Fr. J. Paint Technol., 1973, v. 45, № 576, p. 76—82.
81. Grossmann R. XI FATIPEC Congress book, 1972, p. 487—499; WSCA, 1972, v. 45, N 366 (XII), p. 13535.
82. Singh S. M. J. of Colour Sci., 1972, v. 11, № 3, p. 17—18.
83. Whitely P. Farbe + Lack, 1972, Bd. 78, № 11, S. 1108.
84. Wall J. A., Hill E. C., Edvards R. Farbe + Lack, 1972, Bd. 78, № 11, S. 1108.
85. Heyns H., Servotte A. XI FATIPEC Congress book, 1972; Farbe + Lack, 1972, Bd. 78, № 11, S. 1105.
86. Hoy K. J. Paint Technol., 1973, v. 45, № 579, p. 51—56.
87. Alfieri L., Carabelli U. XI FATIPEC Congress book, 1972, p. 429—433; WSCA, 1972, v. 45, № 366 (XII), p. 13525.

УДК (047)678.027.776:547.39:66.046

О превращениях эфиров непредельных высших жирных кислот при термообработке

(Обзор литературы)

Г. Е. МОГИЛЕВИЧ
(Ярославский политехнический институт)

Термическая полимеризация эфиров высших жирных кислот является основным процессом при производстве полимеризованных масел и некоторых олиф, а также играет существенную роль в получении алкидов на стадии «уплотнения» основы.

Ниже рассмотрены и обобщены основные химические реакции, происходящие при термической обработке эфиров кислот растительных масел.

Систематические исследования полимеризации эфиров высших жирных кислот при повышенных температурах [1—10] привели к выяснению механизма термической олигомеризации названных соединений.

Эфиры высших жирных кислот с сопряженными двойными связями. В основе термической полимеризации этих эфиров лежит реакция Дильса — Альдера.

Димер метилэлеостеарата (I) был выделен молекулярной дистилляцией, а его строение установлено путем ароматизации (II) с последующим окислением в бензол-1,2,3,4-тетракарбоновую кислоту (III), которую идентифицировали в виде метиловых эфиров [9, 10]:

$$2R'{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}R'' \xrightarrow{300\,^{\circ}C}$$

→ (циклогексен: R′, R′, CH=CH—R″, CH=CH—CH=CH—R″) I —[*N*-Бромсукцинимид; *N*-диэтиланилин]→

→ (бензольное кольцо: R′, R′, CH=CH—R″, CH=CH—CH=CH—R″) II —[$KMnO_4$]→ (бензольное кольцо: CO_2H, CO_2H, CO_2H, CO_2H) III

Этиленовые связи в алифатической цепи димера способны к дальнейшим превращениям с образованием бициклического димера [11]:

(циклогексен: R′, R′, CH=CH—R″, CH=CH—CH=CH—R″) →

Моноциклический димер

→ (циклогексен: R′, R′, CH_2—CH—R″, CH=C—CH=CH—R″)

Бициклический димер

10-*транс*-, 12-*транс*-метиллинолеат при 250 °С димеризуется в тетразамещенные изомеры циклогексеновой структуры по реакции диенового синтеза [1]. Таких димеров может быть четыре, в зависимости от того, какая из двойных связей (10 или 12) выступает в качестве диенофила и каким образом присоединяются кислоты одна к другой: «голова к голове» (Г—Г) или «голова к хвосту» (Г—Х):

(циклогексен: H, H, H; $(CH_2)_8$—C(=O)—OCH_3; $(CH_2)_8$—C(=O)—OCH_3; CH=CH—$(CH_2)_4$—CH_3; $(CH_2)_4$—CH_3)

10—Г—Г

(циклогексен: H, H, H; $(CH_2)_8$—C(=O)—OCH_3; CH=CH—$(CH_2)_8$—C(=O)—OCH_3; $(CH_2)_4$—CH_3; $(CH_2)_4$—CH_3)

12—Г—Г

(циклогексен: H, H, H; $(CH_2)_8$—C(=O)—OCH_3; CH=CH—$(CH_2)_4$—CH_3; $(CH_2)_8$—$COOCH_3$; $(CH_2)_4$—CH_3)

10—Г—Х

(циклогексен: H, H, H; $(CH_2)_8$—C(=O)—OCH_3; $(CH_2)_4$—CH_3; CH=CH—$(CH_2)_8$—C(=O)—OCH_3; $(CH_2)_4$—CH_3)

12—Г—Х

Для доказательства структуры моноциклических димеров использовались: элементарный анализ, озонолиз, гидрирование, дегидрирование, определение мол. веса, ядерный магнитный резонанс, масс-спектроскопия, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия.

Эти результаты полностью подтвердились при полимеризации метилового эфира 9, 11-октадекадиеновой кислоты [4]. Методом тонкослойной хроматографии димеры были разделены на четыре компонента с мол. весом 588 и иодным числом 86. Масс-спектроскопия димеров показала их принадлежность к тетразамещенным циклогексеновым производным, образование и гидрирование которых проходило по реакции:

C_6H_{13}–CH=CH–CH=CH–$(CH_2)_7$–CO_2–CH_3 + CH_3–CO_2–$(CH_2)_7$–CH=CH–CH=CH–C_6H_{13} —(Аргон; 250 °C)→

→ циклогексеновый димер [C_6H_{13}, $(CH_2)_7$–CO_2–CH_3, CH=CH–C_6H_{13}, $(CH_2)_7$–CO_2–CH_3] —($2H_2$)→ циклогексановое производное [H_2C, H_2C, C_6H_{13}, $(CH_2)_7$–CO_2–CH_3, C_8H_{17}, $(CH_2)_7$–CO_2–CH_3]

Наряду с формированием циклических димеров установлена способность метилэлеостеарата давать в больших количествах циклические мономеры:

HC=CH–CH=CH–CH(–$(CH_2)_3$–CH_3)… CH–$(CH_2)_7$–$COOCH_3$ → ±CH–R, ±CH–R' → циклический мономер

транс-цис-транс-Элеостеарат

→ HC–CH–$(CH_2)_3$–CH_3 / HC–CH–$(CH_2)_7$–$COOCH_3$ (шестичленный цикл)

Циклический мономер

Строение мономеров и димеров доказано ароматизацией и окислением в *о*-фталевую кислоту.

Кинетика полимеризации 10,12-метилэлеостеарата [1] подчиняется уравнению реакции 2 порядка, что соответствует механизму димеризации по Дильсу — Альдеру.

Таким образом, современные представления о превращении эфиров полисопряженных кислот, в частности элеостеаратов, в процессе полимеризации сводятся к образованию димеров и, вероятно, тримеров и полимеров за счет реакций диенового синтеза. Природный *цис-транс-транс*-элеостеарат изомеризуется в *транс-транс-транс*-форму, может замыкаться в мономерный цикл, а также формировать как циклические, так и ациклические димеры и тримеры.

Эфиры высших жирных кислот с изолированными двойными связями. При изучении механизма высокотемпературной олигомеризации эфиров высших жирных кислот с изолированными двойными связями исходят из следующих положений:

— основной реакцией термического превращения является димеризация, которой обязательно предшествует переход изолированной системы в конъюгированную;

— эфиры конъюгированных кислот димеризуются намного быстрее неконъюгированных;

— димерные эфиры имеют одинаковые физические и химические свойства, если они получены из соединений с сопряженными и изолированными системами двойных связей.

Олигомеризация метиллинолеата может протекать по реакции диенового синтеза, приводящей к формированию при 240—300 °С димеров (I) и тримеров (II) с предварительной конъюгацией π-связей по схеме А [9, 11]:

Схема А

R—CH=CH—CH_2—CH=CH—R' ⟶

⟶ R—CH=CH—CH=CH—CH_2—R'

R—CH=CH—CH=CH—CH_2—R' +

+ R—CH=CH—CH_2—CH=CH—R' ⟶

⟶ I: циклогексен [CH–CH_2–CH=CH–R'; R–HC; CH–CH_2–R; R'–HC; CH=CH]

I + R—CH=CH—CH=CH—CH_2—R' ⟶ R–HC<(CH=CH)(CH–CH)>CH–CH_2–R' … ⟶ II

Реакцией диенового синтеза объясняется образование лишь 3—10% димерных продуктов [2, 12]. Остальная часть димеров формируется по свободно-радикальному механизму (так называемые дегидродимеры). Он включает элиминирование водорода от α-метиленовой группы пентадиеновой системы, изомеризацию двойных связей в свободных радикалах по Фармеру, рекомбинация которых приводит к димерам:

Схема Б

R'—CH=CH—CH_2—CH=CH—R —(Инициатор; 130 °C)→

⟶ R'—CH=CH—ĊH—CH=CH—R ⟶

→ R'—ĊH—CH=CH—CH=CH—R

→ R'—CH=CH—CH=CH—ĊH—R ⟶

⟶ R'—CH—CH=CH—CH=CH—R
   |
   R'—CH—CH=CH—CH=CH—R

Дегидродимер

Дегидродимеры в отличие от димеров, полученных по реакции Дильса — Альдера, имеют нециклическое строение, образуются в стехиометрическом отношении к распавшейся перекиси, содержат по четыре этиленовых связи на молекулу, причем половина из них конъюгирована. Они представляют собой смесь изомеров, которые отличаются расположением π-связей. Конъюгация двойных связей и димеризация метиллинолеата — реакции второго порядка.

Таким образом, на примере метиллинолеата установлена возможность протекания термической олигомеризации одновре-

менно как по реакции Дильса — Альдера, так и путем свободно-радикальных превращений [3, 13, 14] с образованием *моноциклических димеров* по реакции диенового синтеза (схема А), *бициклических димеров*, возникающих путем внутримолекулярной циклизации нециклических димеров (дегидродимеров) по свободно-радикальному механизму (схема В):

$$\begin{array}{l} R'\text{—}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}R \\ \quad\; | \\ R'\text{—}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}R \end{array} \xrightarrow{250\,^{\circ}C}$$

Дегидродимер

Бициклический димер

Источником свободно-радикальных реакций является термическая деструкция и свободно-радикальное окисление. *Трициклические димеры* формируются при внутримолекулярном алкилировании бициклических структур.

Термическая олигомеризация линолеатов в присутствии катализаторов (отбельных глин) приводит в основном к моноциклическим димерам и в меньшей степени к бициклическим. Следовательно, катализаторы способствуют протеканию реакции Дильса — Альдера [15]. Вместе с тем доказано, что переход изолированной системы в конъюгированную осуществляется лишь в присутствии источника свободных радикалов (*трет*-бутилгидроперекиси при 135 °С или продуктов окисления при 200 °С) [4—8]. В инертной атмосфере без инициатора даже при 300 °С изомеризация не наступает [7].

Олигомеризация олеатов при 290—300 °С сопровождается формированием димеров структуры [16]

$$\begin{array}{l} CH_3\text{—}(CH_2)_7\text{—}CH{=}C\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ HOOC\text{—}(CH_2)_7\text{—}CH\text{—}(CH_2)_7\text{—}CH_3 \end{array}$$

со скоростью в десять раз меньшей, чем линолеатов. При каталитической полимеризации наряду с ациклическими димерами образуются циклические [16], но механизм реакции пока не ясен. Нециклические димеры, полученные при более низкой температуре (135 °С) в присутствии *ди-трет*-бутилперекиси рекомбинацией свободных радикалов, возникающих при отрыве атома водорода в положениях 8 и 11, содержат две двойные связи [17]:

$$\underbrace{CH_3(CH_2)_6}_{X}\text{—}\overset{11}{C}H_2\text{—}\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H\text{—}\overset{8}{C}H_2\text{—}\underbrace{(CH_2)_6\text{—}COOCH_3}_{Y} +$$

$$+ \text{Инициатор} \longrightarrow \begin{cases} X\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH\text{—}\dot{C}H\text{—}Y \\ \qquad\updownarrow \\ X\text{—}CH_2\text{—}\dot{C}H\text{—}CH{=}CH\text{—}Y \\ X\text{—}\dot{C}H\text{—}CH{=}CH\text{—}CH_2\text{—}Y \\ \qquad\updownarrow \\ X\text{—}CH{=}CH\text{—}\dot{C}H\text{—}CH_2\text{—}Y \end{cases}$$

Изучение полимеризованных олеатов новейшими физико-химическими методами позволило предположить диссоциацию субстрата при 280 °С по С—С связи, находящейся в α-положении к π-связи [5]:

$$\overset{18}{C}H_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}\overset{11}{C}H_2\text{—}|\text{—}\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H\text{—}|\text{—}\overset{8}{C}H_2\text{—}(CH_2)_6\text{—}\overset{1}{C}OOCH_3$$

$$CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}CH_2\text{—} + \text{—}CH{=}CH\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOCH_3 \qquad \text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_6\text{—}COOCH_3 + CH_3\text{—}(CH_2)_7\text{—}CH{=}CH\text{—}$$

Эта реакция способна инициировать дальнейшее свободно-радикальное превращение метилового эфира олеиновой кислоты и приводить в конечном счете к моноеновым и диеновым димерам [6], которые образуются путем присоединения, рекомбинации и диспропорционирования:

$$CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}\overset{11}{C}H_2\text{—}\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H\text{—}\overset{8}{C}H_2\text{—}(CH_2)_6\text{—}COOCH_3$$

240 °С | Образование радикалов

$$CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}\overset{11}{\dot{C}}H\text{—}\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H\text{—}\overset{8}{C}H_2\text{—}(CH_2)_6\text{—}COOCH_3 \quad \text{или} \quad CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH\text{—}\dot{C}H\text{—}(CH_2)_6\text{—}COOCH_3$$

Рекомбинация | Присоединение + молекула эфира

$$\begin{array}{l} CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_6\text{—}COOCH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_6\text{—}COOCH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOCH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_3\text{—}(CH_2)_7\text{—}CH\text{—}\dot{C}H\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOCH_3 \end{array}$$

и другие изомерные формы

H | Диспропорционирование

$$\begin{array}{l} CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}CH\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOCH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad | \\ CH_3\text{—}(CH_2)_7\text{—}CH\text{—}CH\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOCH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3\text{—}(CH_2)_6\text{—}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOCH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_3\text{—}(CH_2)_7\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOCH_3 \end{array}$$

Насыщенный димер — Моноендимер

Необходимо отметить, что источником свободных радикалов при термической обработке эфиров высших жирных кислот может быть и бимолекулярная реакция:

$$RH + HR \longrightarrow 2R\cdot + H_2$$

Олеиновая кислота способна также димеризоваться под влиянием гамма-облучения [18].

Основные результаты, полученные при рассмотрении высокотемпературной обработки эфиров высших жирных кислот одноатомных спиртов, подтвердились при изучении термической полимеризации масел: формирование димеров, тримеров и полимеров [19—23], протекание реакции диенового синтеза с предварительной изомеризацией изолированных двойных связей в конъюгированные [24]. Показана зависимость состава

продуктов по содержанию димеров и тримеров льняного масла от температуры [19]. До 180 °С полимеризация не протекает. При 240 °С в основном образуются димеры с максимальным выходом 30%, а с повышением температуры доля тримеров возрастает и появляются более высокомолекулярные продукты. Существует мнение, что часть этиленовых связей реагирует внутримолекулярно [19, 21] с дальнейшим переходом в межмолекулярные связи [21].

Таким образом, в настоящее время установлены химические основы механизма реакций, происходящих при термической полимеризации эфиров непредельных высших жирных кислот, что может быть использовано для интенсификации производства полимеризационных масел, некоторых олиф и алкидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paschke R. F., Peterson Z. E., Wheeler D. H. J. Am. Oil Chem. Soc., 1964, v. 41, p. 723—727.
2. Harrison S. A., Peterson Z. E., Wheeler D. H. J. Am. Oil Chem. Soc., 1965, v. 42, p. 2—5.
3. Wheeler D. H., White J. J. Am. Oil Chem. Soc., 1967, v. 44, p. 298—302.
4. Sen Gupta A. K., Scharmann H. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1968, Bd. 70, S. 86—90.
5. Sen Gupta A. K. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1966, Bd. 68, 475—483.
6. Sen Gupta A. K. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1967, Bd. 69, S. 907—913.
7. Sen Gupta A. K. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1968, Bd. 70, S. 153—155.
8. Sen Gupta A. K. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1968, Bd. 70, S. 265—272.
9. Clingman A. Z., Rivett D. E., Sutton D. A. J. Chem. Soc., 1954, p. 1088—1090.
10. Sutton D. A. J. Am. Oil Chem. Soc., 1955, v. 32, p. 16—22.
11. Fatty acids, Their chemistry, Properties, Production a. Uses, N. Y. — London, 1961, v. 2, p. 1036—1071.
12. Norton K. B., Rivett D. E. A., Sutton D. A. Chem. Ind., 1961, № 36, p. 1452—1453.
13. Осаму С., Тэцутаро Х. РЖХим, 1970, реф. 15С184.
14. Осаму С., Тэцутаро Х. РЖХим, 1970, реф. 15С185.
15. Wheeler D. H., Milun A., Zinn F. J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, v. 47, p. 242—244.
16. Den Otter M. T. A. M. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1970, Bd. 72, S. 667.
17. Paschke R. F., Peterson Z. E., Harrison S. A., Wheeler D. H. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 41, p. 56—60.
18. Howton D. R., Wu C. Sh. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 516—525.
19. Fedeli E., Valentini A., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1963, Bd. 65, S. 402—410.
20. Fedeli E., Capells P., Valentini A. Riv. Ital. Sostanze Grasse, 1963, v. 40, p. 321—329.
21. Boelhouwer C., Knegtel I. Th. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1967, Bd. 69, S. 432—436.
22. Koley S. N. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1972, Bd. 74, S. 464—468.
23. Rheineck A. E., Koley S. N. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1972, Bd. 74, S. 347—351.
24. Whitfield C. F. J. Chem. Soc., 1968, v. C14, p. 1781—1784.

УДК 678.026.3:62-492.2

Устройства для нанесения порошковых красок

(Обзор зарубежных патентов)

Н. И. СЕРЕМИНА
(НПО «Лакокраспокрытие»)

В последнее время большое внимание уделяется проблеме уменьшения потерь порошка при нанесении на изделие, его рекуперации и обеспечению безопасных условий труда. Это связано с высокой стоимостью и взрывоопасностью порошкообразных материалов, которые несмотря на эти недостатки находят все большее применение в промышленности. Целью изобретений является также увеличение производительности распыляющих устройств, сокращение времени при переходе с порошка одного типа или цвета на другой, равномерность нанесенного слоя.

Значительно сокращаются потери порошка при применении электростатического поля. Разработаны разнообразные по конструкции устройства, сообщающие электрический заряд частицам порошка. Электростатический распылитель, разработанный фирмой Oxy-Dry Sprayer [1], кроме основного электрического поля образует несколько вспомогательных полей, что способствует равномерному оседанию частиц порошка на изделие и уменьшает потери.

Фирмой Hajtomu es Felvonogyar предложено устройство [2], заряжающее порошок при его прохождении между двумя удлиненными электродами, действующими как конденсатор. Один из электродов, снабженный диэлектрической обкладкой, выдвинут относительно другого электрода и заряжен одноименно с изделием. Представляет интерес распылитель [3] с зарядным устройством, выполненным в виде размещенного вдоль ствола стержня с закрепленными на нем по спирали электродами-ворсинками, расположенными перпендикулярно стержню. В процессе работы происходит оседание порошка на концах электродов; при этом заряд, сообщаемый частицам порошка, уменьшается. Этого недостатка лишено устройство [4], запатентованное фирмой Continental Can, в котором для удаления осевшего порошка используется воздух, подаваемый в полые электроды.

В комплекте оборудования для нанесения материала в электростатическом поле генератор является наиболее дорогой и тяжелой его частью. Кроме того, такое оборудование невозможно использовать без источника электроэнергии. Венгерской фирмой Hajtomu es Felvonogyar предложено устройство [5], в котором порошок заряжается при трении о стенки из диэлектрического материала. Устройство (рис. 1) состоит из распылителя и емкости с порошком, выполненной как конденсатор. Стенки емкости изготовлены из диэлектрического материала, дно и крышка — из токопроводящего. Воздух поступает по трубке *1* в распределитель воздуха *2*. Поток воздуха, выходя из сопла *3*, взвихривает порошок и перемещает его вдоль внутренней стенки емкости; при этом порошок приобретает электрический заряд. Другой поток воздуха из сопла *4* усиливает движение порошка и поднимает его к крышке. Струя воздуха из трубки *5* подает порошок к распылителю. Распылитель пригоден и в случае нанесения порошка, не обладающего свойством заряжаться при трении. В этих условиях от электростатического генератора подается напряжение на ионизатор *6* и гайку *7*.

Во Франции выдан патент [6] на распылитель с встроенным в него электростатическим генератором. Входящий в него генератор импульсов имеет выпрямительный мост, от которого напряжение подается к автогенератору, включенному в каскад из двух транзисторов. Выход второго транзистора питает через трансформатор схему выпрямителя-умножителя, соединенного со стволом распылителя через высоковольтную клемму.

Как уже говорилось выше, потери порошка при напылении в электростатическом поле сокращаются. Однако поскольку часть порошка не оседает на изделии, создан ряд устройств, позволяющих собирать порошок и вновь его использовать.

Камера напыления установки фирмы Berridge Engineering [7], снабжена изогнутой коробкой, в которую через щель отсасывается избыток порошкового материала. Ширина передней

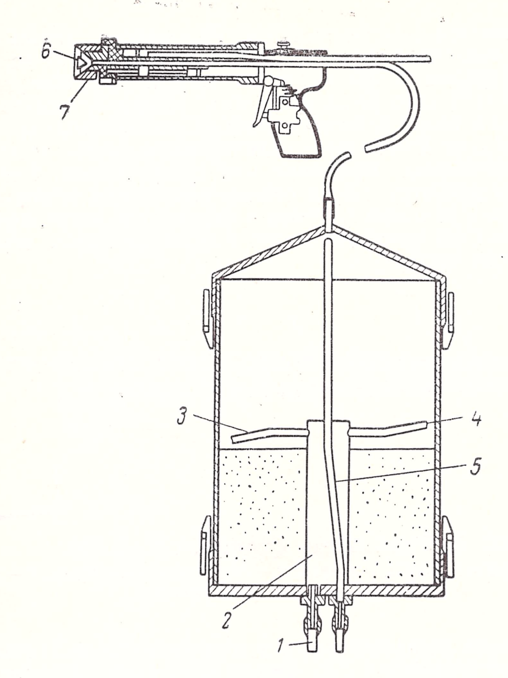


Рис. 1. Устройство для распыления порошка, заряжающегося при трении:

1, 5 — трубка; *2* — распределитель воздуха; *3, 4* — сопло; *6* — ионизатор; *7* — гайка.

части коробки равна ширине камеры, в тыльной части она сужается и соединяется с U-образным коробом и с фильтрами. После прекращения работы распылителя и выключения вентилятора фильтры встряхиваются и порошок попадает в емкость, размещенную на тележке.

Особенностью другой камеры электростатического напыления [8], является то, что ее дно состоит из неподвижной узкой пристеночной полосы и средней коробчатой части, соединенных гибкой герметичной лентой. Коробчатая часть может совершать колебания с помощью вибратора, воздействующего на трубопровод, который соединяет дно камеры с узлом рекуперации порошка. Узел рекуперации представляет собой емкость с пористой перегородкой; в ней в псевдоожиженном состоянии находится вытряхиваемый из камеры порошок. Из емкости порошок отбирается инжектором и поступает обратно в камеру напыления. Команда на включение вибратора подается от поплавка, находящегося в емкости с порошком.

Устройство фирмы Gema A. G. Apparatebau [9] обеспечивает непрерывную рекуперацию порошка, не осевшего на изделие, и подачу свежего материала без остановки процесса распыления. На трубопроводе подачи порошка к распылителю установлен тройник с двумя клапанами. Один из клапанов соединен с емкостью для свежего порошка, второй — со сборником порошка, не осевшего на изделие. Датчик уровня, помещенный в сборнике порошка, через прибор управления воздействует на оба клапана; в определенный момент прекращается подача свежего порошка и к распылителю начинает поступать порошок из сборника. После освобождения сборника прибор управления переключает клапаны и продолжается подача свежего порошка. Благодаря своевременному удалению порошка из сборника концентрация порошка в фильтрующем устройстве всегда ниже взрывоопасной.

Японский заявитель Senichi Masuda получил патент [10] на камеру с устройством, предназначенным для предотвращения осаждения частиц порошка на стенках камеры или для удаления осевшего порошка. Устройство состоит из электродов, размещенных на наружной стороне стенок камеры и перекрываемых электроизолированным элементом возбуждения. Электроды соединены с клеммами вторичной обмотки однофазного или многофазного трансформатора и создают «экран» электрических переменных неравномерных полей. При этом осуществляется контактная электролизация и отталкивание заряженных частиц порошка от стенок камеры.

Изобретатель Philipp Pecourt разработал [11] систему рекуперации порошка, содержащую подвижный бесконечный электропроводный экран типа ленточного конвейера, перемещающийся между двумя осями. Экран расположен вертикально за обрабатываемым изделием. Осевший порошок снимают с задней поверхности экрана скребками, щетками, всасывающими устройствами и т. п.

В устройстве фирмы Ransburg S. A. [12] пол камеры представляет собой подвижную бесконечную ленту. Порошок под действием силы тяжести падает на ленту и сметается с нее круглой щеткой в наклонный желоб, из которого отсасывается вентилятором или выгружается транспортером. Лента установлена на колесиках. При смене порошка одного цвета на другой лента выкатывается из камеры по двум направляющим и заменяется другой.

В установке [13] фирмы Tunzini — Ameliorair — Thermique — Aeraulique — Mecanique (T.A.M.) нет необходимости рекуперировать порошок, так как на распыление подается такое количество порошка, какое необходимо для образования на изделии пленки. Практически весь поступающий порошок осаждается на изделии. Такой результат достигается благодаря ряду особенностей в конструкции установки. Камера напыления снабжена входным и выходным шлюзами с наклонными стенками и вибраторами, встряхивающими стенки. Дно камеры состоит из двух конусов с установленными в них вентиляторами. Стенки камеры выполнены с углублениями, в которых также размещены вентиляторы. Для зарядки порошка в камере имеются ионизирующие электроды. Взрывобезопасность достигается благодаря тому, что вентиляторы препятствуют скапливанию порошка на дне камеры. Кроме того, в камеру подается инертный газ.

В ряде патентов описываются центробежные дисковые распылители, обладающие большой производительностью и предназначенные для поточных линий.

Диск установленного вертикально распылителя [14] фирмы Robert Bosch приводится во вращение электродвигателем. Порошок поступает на диск по шлангу, закрепленному на нем под углом 20° и заканчивающемуся соплом. Сопло расположено тангенциально к приводному валу и направлено на внешнюю кромку диска. На верхней поверхности диска выполнены радиально размещенные лопатки, вызывающие турбулентное движение порошка, благодаря чему не происходит конгломерации частиц порошка и обеспечивается равномерное распыление.

Вращающаяся головка распылителя фирмы Peabody Modernair [15] состоит из диска с центральным углублением и конического кожуха с таким же диаметром, как у диска. Порошок находится в псевдоожиженном состоянии в емкости, из которой по шлангу подводится в углубление диска. При вращении последнего порошок выбрасывается из углубления и распыляется через щель между диском и кожухом.

Распылительное устройство фирмы Büttner-Schilde Haas [16] состоит (рис. 2) из диска *1*, конического кожуха *2*, и лопаток *3*, служащих направляющими. Сверху по каналу *4* в пространство между диском и кожухом подается порошок, который подхватывается поступающими через раструб *5* воздухом и выбрасывается в кольцевую щель между диском и кожухом. Для равномерного распределения потока воздуха установлен отражатель *6*. Кромки диска, кожуха и лопаток очищаются от оседающего порошка дополнительным потоком воздуха из сопла *8*. Расстояние между соплом и лопатками может регулироваться путем изменения длины горизонтальной части трубопровода *7*.

Несколько патентов выданы на устройства, обеспечивающие быструю смену типа или цвета порошка. В дисковом центробежном распылителе [17] фирмы Controsion Electrostatic каждый вид порошка подается по индивидуальному трубопроводу

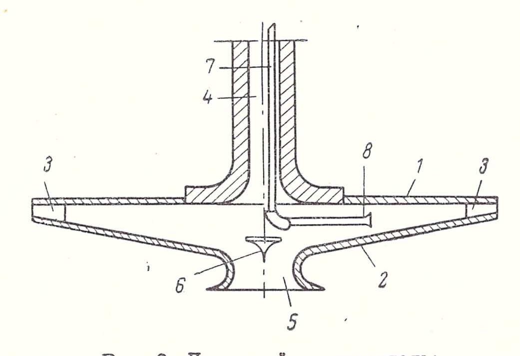


Рис. 2. Дисковый распылитель:

1 — диск; *2* — конический кожух; *3* — лопатки; *4* — канал; *5* — раструб; *6* — отражатель; *7* — гайка; *8* — сопло.

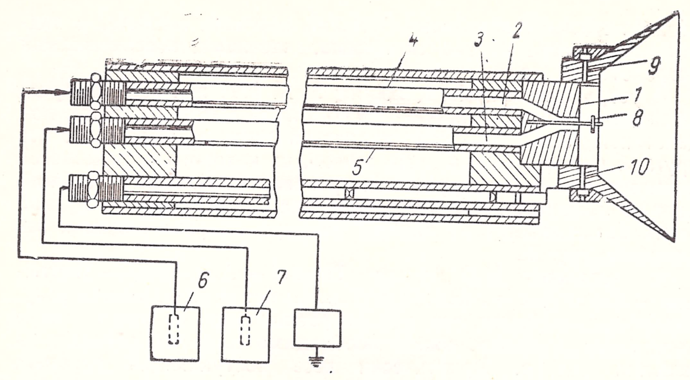


Рис. 3. Чашечный распылитель:
1 — коллектор; *2, 3* — наклонные каналы; *4, 5* — трубопроводы; *6, 7* — емкости; *8* — отражатель; *9, 10* — каналы.

и штуцеру к вращающемуся диску. При смене порошка достаточно очистить диск и окружающую его камеру с цилиндрическими стенками.

В корпусе распылителя [18] фирмы Ransburg размещены (рис. 3) несколько трубопроводов *4, 5* для порошков различного типа, связанных с емкостями *6, 7*. В коллекторе *1* имеются наклонные каналы *2, 3*, соединяющие каждый из трубопроводов с центральным каналом. Поток порошка разбивается отражателем *8* и взвихривается воздухом, проходящим по радиально расположенным каналам *9* и *10*.

Фирма Gema A. G. Apparatebau разработала [19] распылитель порошков разных цветов (рис. 4), состоящий из корпуса *1* с каналом *2* и коллектора *3* с несколькими ниппелями *4*. Каждый ниппель соединен шлангом с емкостью для порошка. При смене порошка коллектор перемещается так, чтобы канал распылителя совместился с отверстием того ниппеля, к которому подведен шланг от емкости с требуемым порошком. Коллектор может иметь форму диска, сектора, пластины.

Целью многих изобретений является улучшение качества покрытия, которое в значительной мере зависит от равномерности нанесенного слоя по толщине. Распылитель фирмы Atlas Copco [20] позволяет наносить равномерное покрытие на детали сложной формы, в том числе на внутреннюю поверхность труб. Он состоит (рис. 5) из рукоятки *1*, ствола *2*, соединительной муфты *3* и сопла *4*, выполненных из электроизоляционного материала. Ствол может быть удлиненным и иметь несколько частей, соединенных муфтами, или укороченным, с соплом ввернутым в рукоятку. Перед соплом закреплены электроды *5* и отражатель *6* на опоре *7*. Опора и отражатель могут служить электродами. Если сопло выполнить гибким, им можно окрашивать изогнутые трубы.

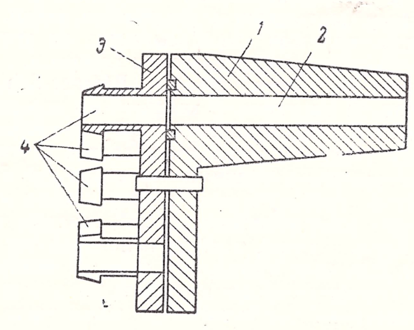


Рис. 4. Узел коллектора распылителя для нанесения порошков разных цветов:
1 — корпус; *2* — канал; *3* — коллектор; *4* — ниппели.

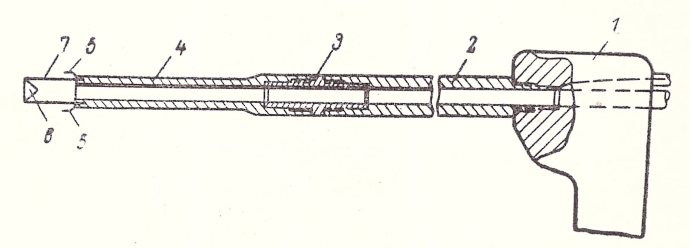


Рис. 5. Распылитель фирмы Atlas Copco:
1 — рукоятка; *2* — ствол; *3* — муфта; *4* — сопло; *5* — электроды; *6* — отражатель; *7* — опора отражателя.

Равномерное распределение порошка на изделии достигается с помощью устройства [21] фирмы Atlas Copco. Порошок из бункера подается на наклонный ленточный конвейер, который колеблется под действием вибратора. При этом порошок перемещается к его краю, сдувается воздухом, поступающим из отверстий в ленте конвейера, и под действием электрического поля осаждается на изделии. Лента конвейера ступенчатая, ее кромки острые или закругленные. Установлено, что наиболее равномерный поток взвеси порошка в воздухе обеспечивается в том случае, если край ленты выполнен в виде зубцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3680779, 1972.
2. Пат. ФРГ 2059594, 1973.
3. Пат. США 3711022, 1973.
4. Пат. США 3678336, 1972.
5. Англ. пат. 1310049, 1973.
6. Фр. пат. 2157076, 1973.
7. Англ. пат. 1315671, 1973.
8. Фр. пат. 2114057, 1972.
9. Швейц. пат. 529590, 1972.
10. Фр. пат. 2155569, 1973.
11. Фр. пат. 2151684, 1973.
12. Фр. пат. 2123936, 1972.
13. Пат. ФРГ 2225492, 1973.
14. Англ. пат. 1326173, 1973.
15. Англ. пат. 1298063, 1972.
16. Швейц. пат. 535609, 1973.
17. Англ. пат. 1311464, 1973.
18. Фр. пат. 2149752, 1973.
19. Фр. пат. 2149795, 1973.
20. Англ. пат. 1272380, 1972.
21. Англ. пат. 1272848, 1972.

Текущий указатель литературы

Литература по лакокрасочным материалам и их применению

Абрамов Ю. И. и др. Адсорбция алкидных смол пигментами. Коллоид. ж., 1974, т. 36, вып. 1, с. 3—8.

Аветисян И. С. Повышение стабильности латексов путем введения структурирующих добавок. М., ИФХ АН СССР, 1974. 15 с.

Аветисян И. С. Покрытия на основе винилацетата и его сополимеров (литературный обзор). М., ИФХ АН СССР, 1974. 17 с.

Агранова М. Н., Бахарева В. П., Нестеров В. А. Специальный полиэфирный лак для отделки решетчатой мебели в электрическом поле. «Деревообрабатывающая промышленность», 1974, № 4, с. 9—10.

Анкундинова-Прейкшайте Р. К., Бальтенас Р. А., Йозенас А. Л. Получение капронового покрытия (на металл) методом электрофоретического осаждения. Коллоид. ж. 1974, т. 36, вып. 2, с. 337—340.

Анохин А. Г. «...А в результе пожар (о противопожарной профилактике на производствах, применяющих лакокрасочные материалы)». «Городское хозяйство Москвы», 1974, № 2, с. 15—16.

Антонов В. И. и др. Установка для нанесения полимерных покрытий. Авт. свид. 438558. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 29, с. 48.

Архипов М. И., Кудюков Ю. П. Способ получения модифицированного касторового масла. Авт. свид. 445688. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 37, с. 68.

Бачинский К. К. и др. Способ получения гранулированных пигментов. Авт. свид. 437792. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 28, с. 57.

Белкин Л. Д. и др. Устройство для окраски преимущественно металлических форм. Авт. свид. 433951. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 13.

Белый В. А., Егоренков Н. И. Щетка для обработки металлических поверхностей. Авт. свид. 433912. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 3.

Беляева К. П., Истомина В. Н., Балябина Г. А. Применение метода электроосаждения для окраски латунных деталей фотокиноаппаратуры. «Оптико-механическая промышленность», 1974, № 3, с. 70—71.

Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. М., «Химия», 1974. 391 с.

Бесков В. В., Романова В. И. Печатная краска. Авт. свид. 448211. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 40, с. 51.

Бобков Л. С. и др. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. М., «Машиностроение», 1974. 576 с.

Богданов А. Ф. Установка для окраски колесных пар подвижного состава. Авт. свид. 435960. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 26, с. 46.

Бортник М. К., Медведев И. И. Интенсификация производства лакокрасочных суспензий внедрением операции предварительного отбора готовой продукции. В кн.: Обработка суспензий, эмульсий и промышленных сточных вод. Киев, «Техника», 1974, с. 36—38.

Бортник Ю. Ф., Скулин В. Д., Сидоров Н. А. Некоторые пути интенсификации процесса диспергирования. В кн.: Обработка суспензий, эмульсий и промышленных сточных вод. Киев, «Техника», 1974, с. 3—9.

Бочаров В. Ф. Способ нанесения краски, рисунка, печати и других изображений на поверхность изделий из полиолефина. Авт. свид. 434091. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 41.

Вайнштейн Г. Н. Способ получения полиуретанов. Авт. 443889. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 35, с. 58.

Валуллин А. К. и др. Краска. Авт. свид. 439506. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарые знаки», 1974, т. 51, № 30, с. 58.

Ваучский Ю. П., Даровских Г. Т. Адгезия полимеров. ЛТИ им. Ленсовета, 1974. 104 с.

Вибропоглощающие материалы и покрытия и их применение. Л., Общество «Знание» РСФСР, 1974. 98 с.

Власюк М. В., Бейнисович Б. М. Полимерные покрытия, электроосаждаемые из водных сред. Вісник АН УРСР, 1974, № 2, с. 55—62 (укр.).

Власюк М. В. и др. Способ получения антифрикционных покрытий. Авт. свид. 436757. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 27, с. 35.

Войтович В. А. Средства для окрашивания прокорродировавшей поверхности черных металлов (преобразователи ржавчины). М., ВНИИОЭНТ, 1974. 53 с. [Обзор зарубежной литературы. Сер. «Борьба с коррозией в нефтегазовой промышленности»].

Второв Г. Н. и др. Композиция. Авт. свид. 437776. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 28, с. 55.

Войтович В. А. Грунтовка — преобразователь ржавчины. «На стройках России», 1974, № 6, с. 50—61.

Гельмонт Г. С. Способ облагораживания поверхности лакокрасочных покрытий. Авт. свид. 435959. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 26, с. 26.

Генель С. В., Пятигорская Л. В., Рыбалова Г. В. Полимерные антиадгезионные покрытия в пищевой промышленности. Пласт. массы, 1974, № 4, с. 67—69.

Герасюк Е. Е., Рапопорт И. В. Установка для сушки окрашенных изделий. Авт. свид. 437896. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 28, с. 78.

Гиндис А. П., Костин Д. Т., Тесля В. Е. Способ ультразвуковой очистки изделий. Авт. свид. 447464. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 39, с. 74.

Горелик С. Г., Луковский А. М. Установка для окраски изделий. Авт. свид. 448039. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 40, с. 17.

Горшков В. К., Балашов А. В., Морозова Н. А. Изучение процесса электроосаждения водоразбавляемого сополимера акрилового ряда. Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология, 1974, т. 17, № 4, с. 594—597.

Гоц В. Л., Ракитин В. Н., Головин В. Г. Пневматический краскораспылитель. Авт. свид. 435002. «Открытия,

изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 25, с. 27.

Грабек Л. В. и др. Раствор для получения силикатных покрытий. Авт. свид. 437812. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 28, с. 61.

Григорьев В. П., Кузнецов В. В. Научный симпозиум специалистов стран-членов СЭВ «Ингибирование и пассивирование металлов». «Защита металлов», 1974, т. 10, вып. 2, с. 226—227.

Григорьев Ю. В. и др. Устройство для шпатлевки. Авт. свид. 435938. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 26, с. 42.

Гудев Н., Загорчева Ел. Коррозионностойкое покрытие на основе виниловых сополимеров. «Строительные материалы и силикатная промышленность» (болг.), 1973, т. 14, № 10, с. 8—10.

Гузинев А. Г. и др. Устройство для нанесения паст на подложки. Авт. свид. 445180. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 36, с. 139.

Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р. Электрофоретические металлполимерные покрытия. «Вiстник АН УРСР», 1974, № 1, с. 57—64 (укр.).

Дворниченко Г. Л., Дейнега Ю. Ф. Электрофоретическое осаждение дисперсий поликапроамида. Укр. хим. ж., 1974, т. 40, № 2, с. 199—200.

Дзюба Н. М., Сагаль А. Ф., Шепотинник Л. С. Влияние состава растворителей на пробивание флексографических красок. «Полиграфия», 1974, № 5, с. 32—33.

Добромыслов В. В. и др. Композиция. Авт. свид. 441266. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 32, с. 61.

Драбкина Е. С. и др. Полиуретановый лак для отделки древесины. «Деревообрабатывающая промышленность», 1974, № 4, с. 10—12.

Дубиновский М. З. и др. Состав покрывной краски для кожи. Авт. свид. 444791. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 36, с. 63.

Дугов Ю. С. Анализ уайт-спирита. В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технический сборник. Вып. 2. Казань, Казанский технологический институт им. С. М. Кирова, 1974, с. 51—52.

Егоренков Н. И. и др. Установка для нанесения покрытий из порошкообразных полимеров. Авт. свид. 434033. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 29.

Егоренков Н. И., Насыров И., Белый В. А. Влияние теплового старения на адгезионные и когезионные свойства поликапроамидных покрытий. Изв. АН БССР. Сер. физико-технических наук, 1974, № 1, с. 122—126.

Елисеева В. И. и др. Способ получения защитных полимерных покрытий. Авт. свид. 449071. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 41, с. 51.

Елисеева В. И. и др. Суспензия для электрофоретического осаждения металлполимерных покрытий. Авт. свид. 436890. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 27, с. 63.

Зверева Т. Г. и др. Радиоизотопный толщиномер покрытий (на металлах) «Бетамикрометр-2». «Атомная энергия», 1974, № 5, с. 142—145.

Зеленев А. А. Устройство для окраски. Авт. свид. 442097. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 33, с. 54.

Зурабян К. М. Основные проблемы в области отделки кожи и пути их решения. «Кожевенно-обувная промышленность», 1974, № 5, с. 21—26.

Изральянц В. М. Электрическое поле дискового распылителя. В кн.: Технология и оборудование деревообрабатывающих производств. Вып. 2. Л., Ленинградская лесотехническая академия им. С. М. Кирова, 1974, с. 33—36.

Иозенас А. Л. и др. Электрохимический способ получения полимерного покрытия. Авт. свид. 443114. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 34, с. 77.

Искра Е. В., Куцевалова Е. П. Технология окраски судов. Л., «Судостроение», 1974. 303 с. [Учебное пособие для проф.-техн. учебных заведений и подготовки рабочих на производстве].

Кагановский Г. Г., Семенов В. А. Схема управления источником питания при окраске (автомобилей) способом электрофореза. «Промышленная окраска», 1974, № 3, с. 34—36.

Карпишин А. А. Газохроматографическое определение свободного толуилендиизоцианата в олигомерах. Пласт. массы, 1974, № 3, с. 78—79.

Каромолдаев А., Кошин И. И. Экспериментальное исследование влияния углов скосов кромок и радиусов загибов элементов стальных строительных конструкций на стойкость противокоррозионных покрытий. Изв. ВУЗ. «Строительство и архитектура», 1974, № 2, с. 18—23.

Карасев К. И., Минина Ю. В., Рождественская С. А. Способ получения сополимеров высыхающих масел. Авт. свид. 434090. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 40.

Карякина М. И. и др. Влияние добавок меламиноформальдегидной смолы на процессы отверждения и структурирования алкидно-меламиновых покрытий. В кн.: Модификация свойств полимеров. Рига, «Зинатне», 1974, с. 111—117.

Карякина М. И. и др. Влияние химической природы изоцианата на структуру и свойства полиуретановых лакокрасочных материалов. В кн.: Модификация свойств полимеров. Рига, «Зинатне», 1974, с. 126—131.

Карякина М. И. и др. Изучение влияния наполнителя на процессы формирования и свойства алкидно-меламиновых покрытий. В кн.: Модификация свойств полимеров, Рига, «Зинатне», 1974, с. 118—125.

Кафенгауз А. П. и др. Некоторые закономерности получения микропористых покрытий из растворов полиуретанмочевинного полимера. Коллоид. ж., 1974, т. 36, вып. 2, с. 365—368.

Климов Д. Ю. и др. Оценка печатно-технических свойств трафаретных красок. «Полиграфия», 1974, № 2, с. 31—33.

Ключникова С. И., Кронер С. З. Защита от коррозии горизонтальных капсульных гидроагрегатов лакокрасочными покрытиями. «Энергомашиностроение», 1974, № 3, с. 33—35.

Ковалиско Ю. М., Ищенко В. Г., Шевченко В. Д. Окраска топливных баков тракторов методом электроосаждения. Технология и организация производства. Научно-производственный сборник. Киев, Областное правление НТО, 1974, № 3, с. 54—56.

Коваль А. А. и др. Новые материалы в копировальных красящих покрытиях. В кн.: Сборник трудов Укр. НИИ целлюлозно-бумажной промышленности, 1974, вып. 16, с. 132—136.

Коган Э. А. Использование полимерных материалов для противокоррозионной защиты в нефтяной промышленности за рубежом. М., ВНИИОЭНТ, 1974, 53 с. [Обзор зарубежной литературы. Сер. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности»].

Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. Нанесение полимерных пленок на металлы электролизом водных растворов виниловых мономеров. Пласт. массы, 1974, № 5, с. 28—30.

Колодяжный А. П., Андреев П. И. Способ нанесения покрытия из порошкообразных материалов на внутреннюю поверхность трубы. Авт. свид. 435148. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 25, с. 61.

Колодяжный А. П. и др. Нанесение на металл полиэтилена с высокой адгезией. Технология и организация производства. Научно-производственный сборник. Киев, Областное правление НТО, 1974, № 1, с. 52—53.

Колодяжный А. П. Устройство для электростатического нанесения покрытия на металлические изделия. Авт. свид. 433922. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 6.

Космачевский Б. П. Защитные покрытия для рыбоперерабатывающего оборудования. «Рыбное хозяйство», 1974, № 5, с. 62—64.

Косюшко М. И. Централизованное приготовление малярных составов. М., Стройиздат, 1974. 31 с.

Кравцова В. Е., Шутова А. И., Александрова Е. М. Модифицирование гидродисперсий хлорной двуокиси титана полиакриламидом. М., МХТИ, 1974. 8 с.

Кравченко А. Д. Об улучшении условий труда в отделочных цехах (мебельных предприятий). «Деревообрабатывающая промышленность», 1974, № 4, с. 30—31.

Краскораспылитель пневматический ручной СО-19А. Требования к качеству аттестованной продукции. Стандарт СССР. ГОСТ 5.1902—73.

Крисанов В. Ф. Влияние ультрафиолетового облучения на скорость отверждения полиэфирных покрытий. «Деревообрабатывающая промышленность», 1974, № 4, с. 15—16.

Крылова И. А., Котлярский Л. Б., Стуль Т. Г. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий. М., «Химия», 1974. 135 с.

Кулешов А. П. Пожаро- и электробезопасность окраски в электростатическом поле при производстве отделочных работ в строительстве. «Механизация строительства», 1974 № 4, с. 25—26.

Кучерук В. И. и др. Устройство для нанесения пастообразных материалов. Авт. свид. 433924. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 6.

Лакокрасочные материалы со специальными свойствами. М., МДНТП, 1974.

Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник. Под ред. М. М. Гольдберга. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. М., «Машиностроение», 1974. 567 с.

Левченко А. И. и др. Новые синтетические лаки и их применение в кабельной промышленности. Харьков, Украинский заочный политехнический институт, 1974. 6 с.

Лихтман А. Е. и др. Инструмент для исследования адгезии пленки к подложке методом царапания. Авт. свид. 448370. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 40, с. 81.

Ломан В., Пунгс В. Способ получения полимерных покрытий. Пат. ФРГ 445206. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 36, с. 146.

Ложкина Т. В. и др. Установка для многократного покрытия и сушки внутренних поверхностей труб. Авт. свид. 444561. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 36, с. 14.

Лутошкина Т. В. Разработка режимных параметров лаконалива с учетом поверхностных явлений. В кн.: Технология и оборудование деревообрабатывающих производств. Вып. 2. Л., Ленинградская лесотехническая академия им. С. М. Кирова, 1974, с. 43.

Лычаков В. В. Опыт нанесения на арматурные каркасы защитных покрытий в электростатическом поле. «Бетон и железобетон», 1974, № 4, с. 20—22.

Лялюшко К. А. и др. Эпоксидные композиции с отвердителями на основе диацетонакриламида и полиаминов. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. 9 с.

Ляхович Л. С. и др. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск, «Наука и техника», 1974. 286 с.

Ляшевич В. Н., Лялина Э. Э., Шахкельдян Б. Н. Печатная краска. Авт. свид. 430049. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 34, с. 67.

Максименко М. Д. и др. Способ сушки лакокрасочных полимерных покрытий. Авт. свид. 440040. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 35, с. 88.

Макушенко Б. И. и др. Агрегаты нанесения электроизоляционного покрытия на полосовую трансформаторную сталь. В кн.: Труды ВНИИМетмаш, сб. 36, 1974, с. 358—364.

Макушкин А. П., Бурова Т. И. Режимы нанесения покрытий из поликарбоната, полученных в псевдоожиженном слое. «Вестник машиностроения», 1974, № 3, с. 59—61.

Малышева Т. И., Лучина М. А. Применение лакокрасочных покрытий для защиты металлоконструкций речных гидроузлов от коррозии и обрастания. «Гидротехническое строительство», 1974, № 3, с. 28—32.

Маматов Ю. М. Фурановые полимеры для антикоррозионной защиты оборудования в целлюлозно-бумажной промышленности. «Бумажная промышленность», 1974, № 3, с. 19—20.

Медведев И. И., Бурцев А. С., Бортник М. К. Исследование процесса фракционного разделения лакокрасочных материалов в непрерывном потоке в поле вибраций. В кн.: Обработка суспензий, эмульсий и промышленных сточных вод. Киев, «Техника», 1974, с. 73—77.

Меерович М. Я. и др. Исследование и выбор параметров для механизации и автоматизации дробеструйной очистки. В кн.: Автоматизация обработки давлением и литейных процессов в машиностроении. М., «Наука», 1974. с. 225—228.

Меркула Д. М. и др. Использование лака ЭДН (10%-ный раствор полиоксиэфира в метилэрилкетоне) для предохранения металлических батометров от коррозии. «Океанология», 1974, т. 14, № 2, с. 336—368.

Мирзаянц Г. Т., Раджабов Н. Способ получения олифы. Авт. свид. 446530. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 38, с. 61.

Михайлов А. В., Якушов С. Ф. Установка для очистки изделий. Авт. свид. 441984. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 33, с. 27.

Морозов А. С., Морозова Е. М. Прибор для оценки печатно-технических свойств красок. Авт. свид. 434294. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 24, с. 81.

Нечипоренко Н. А., Кипнис М. С. Исследование долговечности лакокрасочных пленок. Рига, «Механика полимеров», 1974. 9 с.

Нечипоренко Н. А., Мосеева С. А., Старощук С. Н. Использование маятникового копра для определения адгезии лакокрасочных пленок к металлу. Зав. лаб., 1974, № 4, с. 26—27.

Новацкий А. А. Передвижная установка «Хендспрей-2» для окраски строительных конструкций в электростатическом поле. «Механизация строительства», 1974, № 4, с. 24—25.

Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Ч. 1. Л., Общество «Знание» РСФСР, 1974. 87 с.

Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Ч. 2. Л., Общество «Знание», РСФСР, 1974. 73 с.

Норкин Н. С., Карасев Н. П. Краскораспылители для автоматических окрасочных устройств и схемы управления ими. «Механизация и автоматизация производства», 1974, № 6, с. 20—22.

Норкин Н. С. Устройство для окраски внутренних и наружных поверхностей. Авт. свид. 447171. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 39, с. 13.

Общемашиностроительные нормативы времени на лакокрасочные покрытия. Массовое, крупносерийное, серийное, мелкосерийное и единичное производство. М., ОНТИ НИИтруда, 1974. 84 с.

Общесоюзные нормативы расхода лакокрасочных материалов в машиностроении и приборостроении. М., «Химия», 1974. 135 с.

Огнерова Ж. Н., Черный Ю. Ф. Определение толщины и пористости фосфатных покрытий. Зав. лаб., 1974, т. 40, № 1, с. 47—49.

Оковитый А. В. Отделка древесно-стружечных плит порошковыми полиэфирными полимерами. «Деревообрабатывающая промышленность», 1974, № 4, с. 7—8.

Охрамович А. Е., Шавлак В. Г., Чуйкова В. М. Исследование влияния наполнителей на химическую и термическую стойкость композиций на основе электроизоляционного кремнийорганического лака К-56 совмещенного с некоторыми органическими смолами. В кн.: Вопросы химии и химической технологии. Республиканский межведомственный тематический научно-технический сборник. Вып. 32. Харьков, Харьковский государственный университет им. М. Горького, 1974, с. 144—146.

Панченко Г., Ткач А. Автоматизация сушки лакокрасочных покрытий (кузовов легковых автомобилей). «Автомобильный транспорт», 1974, № 4, с. 32—33.

Парамонов В. А. и др. Способ изготовления стальной полосы с защитными покрытиями. Авт. свид. 438720. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 29, с. 82.

Пащенко А. и др. О коррозионной стойкости стекловолокна с защитным покрытием в агрессивных средах. Будiв. матерiали конструкцii, 1974, № 1, с. 36—37 (укр.).

Петрик де ля Брюнвер, Леско П., Лютон Ф. Способ нанесения полиамидного слоя. Фр. пат. 448629. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 40, с. 133.

Пинчук Л. С., Михневич А. С., Скоморох В. Ф. Методика оценки герметичности полимерных покрытий. «Химическое и нефтяное машиностроение», 1974, № 2, с. 41—42.

Пластик И. Е. и др. Устройство для определения степени адгезии полимерных покрытий к подложке. Авт. свид 447599. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 39, с. 103.

Подвальный А. М. и др. Аппарат для приготовления растворов лаков. Авт. свид. 448876. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 41, с. 12.

Поляков В. П. и др. Устройство для отделки поверхностей строительных изделий. Авт. свид. 440259. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 31, с. 36.

Прицкер В. Л., Портянко А. А., Анисимов И. Г. Защита наружной поверхности автомобилей микровосковыми составами, «Автомобильная промышленность», 1974, № 4, с. 41.

Проданенко В. М., Борисюк И. Д., Рудницкий С. В. Устройство для нанесения лакокрасочных материалов на детали. Авт. свид. 446320. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 38, с. 18.

Прокофьева Т. А. и др. О механизме разрушения полиэфирных покрытий при старении. В кн.: Модификация свойств полимеров. Рига, «Зинатне», 1974, с. 132—138.

Прядько Б. И. Защита неметаллическими материалами напорных трубопроводов и спиральных камер гидравлических турбин. В кн.: Научные труды Саратовского политехнического института, 1974, вып. 70, с. 176—180.

Пупко Г. А., Брайловский Р. Э., Файнгольд Г. Э. Шпатлевка. Авт. свид. 439483. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 30, с. 54.

Развитие промышленности двуокиси титана за рубежом. Обзорная информация. Сер. Лакокрасочная промышленность. Москва, НИИТЭХИМ, 1974. 17 с.

Развитие промышленности неорганических пигментов и наполнителей за рубежом. Обзорная информация. Сер. Лакокрасочная промышленность. М., НИИТЭХИМ, 1974. 35 с.

Райгородский В. И., Гаврилушкина Ф. С., Рассказова Т. А. Водоэмульсионные краски. «Строительные материалы», 1974, № 2, с. 22.

Рекомендации по применению на предприятиях Мин. быта БССР отделки мебели матовыми лаками и внедрению изобретений по авторским свидетельствам 165854 и 218406. Минск, Проектно-технологический институт «Белбыттехпроект», 1974. 27 с.

Республиканская научная конференция «Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе». Тезисы докладов. Таллин, Республиканское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева, 1974. 134 с.

Решетняк И. М. и др. Применение ультразвука при окраске деталей машин. В кн.: Технология и организация производства. Научно-производственный сборник. Киев, Областное правление НТО, 1974, № 4, с. 63—64.

Рис К., Примка М. Раствор для фосфатирования металлической поверхности. Авт. свид. 426375. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 16, с. 164.

Рогожина Т. В. Новые покрытия и современные методы их нанесения. «Автомобильная промышленность», 1974, № 1, с. 46—47.

Розентулер С. М., Позамантир А. Г., Николаев А. Ф. Исследование влияния растворителей на процесс синтеза эпоксидно-диановых смол в жидкофорезной системе. ЖПХ, 1974, т. 47, вып. 1, с. 187—191.

Розинский А. Механизированная отделка панелей эмалями КО-174. «На стройках России», 1974, № 5, с. 49—50.

Розов В. Восстановление защитных покрытий ракет. «Вестник противовоздушной обороны», 1974, № 4, с. 65—67.

Романов А. А., Филиппычев Г. Ф. Реологические свойства водных растворов акриловых водорастворимых пленкообразователей различного молекулярного веса. В кн.: Химия и химическая технология. Синтез и исследование пленкообразующих веществ и пигментов. Ярославль, Ярославский политехнический институт, 1973, с. 35—40.

Руденко Б. М. и др. Технологическая линия окраски металлокрепей по преобразователям ржавчины. Харьков, ВНИИ организации и механизации шахтного строительства угольной промышленности СССР, 1973. 7 с.

Руденко Б. М., Лебедев В. П. Некоторые пути совершенствования технологии производства алкидноакриловых смол. В кн.: Вестник харьковского политехнического института. Химия и химическая технология органических веществ. Харьков, 1974, № 2, вып. 6, с. 64—68 (укр.).

Руководство по защите строительных металлоконструкций, работающих в агрессивных средах и различных климатических условиях. М., Стройиздат, НИИТЛП, 1974. 208 с.

Рыжов Э. В., Чистопьян А. Ф., Харченко В. С. О прочности сцепления покрытия, наносимого напылением, со стальной основой. «Вестник машиностроения», 1973, № 12, с. 32—35.

Рябченко Н. Н. и др. Устройство для очистки внутренних поверхностей полых изделий. Авт. свид. 423528. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 34, с. 169.

Савицкая Н. И. Исследование и разработка водорастворимых пассивирующих грунтов, наносимых методом электроосаждения. Диссертация. Харьков, Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина, 1973. 25 с.

Савченко И. П. Установка для окраски поверхностей. Авт. свид. 447172. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 39, с. 14.

Самоловов Ф. В. и др. Бактерицидные лакокрасочные материалы. В кн.: Химия и химическая технология. Синтез и исследование пленкообразующих веществ и пигментов. Ярославль, Ярославский политехнический институт, 1973, с. 92—94.

Самоловов Ф. В. и др. Способ получения пленкообразующего вещества. Авт. свид. 444798. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 36, с. 64.

Самохина Т. М., Тринкер Б. Д. Применение полиуретановых покрытий для защиты строительных конструкций. В кн.: Труды научно-исследовательского института бетона и железобетона. Вып. II. М., Госстрой СССР, 1974, с. 158—162.

Сахарова Т. А. и др. Изучение процесса пленкообразования и физико-механических свойств покрытий из растворов полиэфирамидоуретанов. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Вып. 12. Киев. «Наукова думка», 1973, с. 152—154.

Сборник тарифно-квалификационных характеристик работ и профессий основных производственных рабочих предприятий лакокрасочных производств. М., НИИТЭХИМ, 1973. 205 с.

Сергеев А. Г., Перкель Р. Л., Меламуд Н. Л. Способ переэтерификации смесей триглицеридов. Авт. свид. 420657. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 11, с. 92.

Сергеева З. И., Макаровская Г. М. Органические пигменты. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, 19, № 1, с. 12—21.

Середа Б. П. и др. Способ получения желтого пигмента на основе хромата свинца. Авт. свид. 448210. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 40, с. 51.

Середа Б. П. и др. Способ получения пигментного силикохромата свинца. Авт. свид. 449086. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 41, с. 53.

Симонов Н. Краскопульты и окрасочные агрегаты для окраски поверхностей водными составами (обзор). М., ЦНИИТЭстроймаш, 1974. 25 с.

Скулин В. Д., Бортник Ю. Ф. Некоторые особенности обработки лакокрасочных суспензий в тонком слое. В кн.: Обработка суспензий, эмульсий и промышленных сточных вод. Киев, «Техника», 1974, с. 32—35.

Слепов В. И. К оценке динамических свойств процесса электронанесения порошковых покрытий. М., Московский институт стали и сплавов, 1973. 12 с.

Слинков Э. Н. Защита конструкций от коррозии полиорганосилазанами. В кн.: Научные труды Саратовского политехнического института. Вып. 70. 1974, с. 102—103.

Смирнов Г. А., Филиппычев Г. Ф., Гурлева Л. К. Водоразбавляемые ксилолформальдегидные смолы. В кн.: Химия и химическая технология. Синтез и исследование пленкообразующих веществ и пигментов. Ярославль, Ярославский политехнический институт, 1973, с. 11—15.

Состояние исследований в области судовых покрытий за рубежом. Обзорная информация. Сер. Лакокрасочная промышленность. М., НИИТЭХИМ, 1974. 24 с.

Спасов В. А. и др. Влияние молекулярного веса сополимера и содержания метакриловой кислоты на процесс электроосаждения водорастворимого акрилового пленкообразователя. Коллоид. ж., 1973, т. 35, вып. 6, с. 1100—1103.

Ставицкий В. Д. и др. Полимерная композиция. Авт. свид. 429067. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 19, с. 79.

Стрельцова Т. Ф. Очистка сточных вод синтетических смол лакокрасочной промышленности. Диссертация. М., Водгео, 1973. 30 с.

Стремилова Н. Н. и др. Способ обесхлоривания пигментной двуокиси титана. Авт. свид. 430134. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 20, с. 76.

Сухарева Л. А., Иванова С. С., Зубов П. И. Исследование механизма структурообразования при формировании эпоксидных покрытий. Высокомол. соед., 1973, сер. А, т. 15, № 11, с. 2506—2511.

Сухарева Л. А., Киселев М. Р., Зубов П. И. Исследование процесса формирования покрытий из натурального латекса. Коллоид. ж., 1974, т. 36, № 1, с. 176—178.

Сухарева Л. А., Тараскина Н. Г., Зубов П. И. Способ оценки степени старения полимерных и лакокрасочных покрытий. Авт. свид. 431436. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 21, с. 143.

Сухарева Л. А., Яблоков Г. А., Зубов П. И. Влияние соотношения изоцианатных и гидроксильных групп в полиуретановой системе на процесс формирования и свойства покрытий. Коллоид. ж., 1973, т. 35, вып. 6, с. 1104—1108.

Суховерхов С. Н. и др. Устройство для окраски пористых листовых материалов. Авт. свид. 446319. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 38, с. 18.

Средства защиты узлов и деталей автомобиля от коррозии. Библиографический указатель. М., Центральная научно-техническая библиотека автомобильной промышленности, 1974. 89 с.

Степанов Ю. Н. Установка для нанесения покрытий. «Машиностроитель», 1974, № 2, с. 43.

Танченко Т. Л. и др. Модификация олиф кремнийорганическими соединениями. В кн.: Сборник трудов по бытовой химии. Вып. I Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1973, с. 67—70.

Танченко Т. Л. и др. Разработка лака с применением кремнийорганических соединений. В кн.: Сборник трудов по бытовой химии. Вып. I. Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1973, с. 70—72.

Таран Р. В. и др. Комплексная механизация малярных работ. «Механизация строительства», 1974, № 3, с. 14—15.

Тезисы докладов научно-технического совещания «Замена пищевых растительных масел и других природных видов сырья в лакокрасочной продукции. Внедрение лакокрасочных материалов с использованием заменителей в различных отраслях народного хозяйства». Ярославль, НИИТЭХИМ. ГИПИ ЛКП, 1974. 64 с.

Тезисы докладов научно-технических конференций «Совершенствование техники и технологии деревообрабатывающей промышленности». Киев. Министерство лесной и деревообрабатывающей промышленности УССР. Украинское республиканское правление НТО бумажной и деревообрабатывающей промышленности, 1974 г.

Тепляков В. И. и др. Установка для нанесения лакокрасочных покрытий Авт. свид. 428787. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 19, с. 19.

Технологическая инструкция. Применение быстрозакрепляющихся офсетных красок серии 12000 для печати на металлах. Москва — Киев, Всесоюзный научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности. Киев, филиал по специальным видам печати, 1973. 25 с.

Технологический процесс удаления старых лакокрасочных покрытий спиртовых, масляных, нитроцеллюлозных с ремонтируемой мебели смывкой СМ-1. М., ЦБНТИ, 1973. 10 с.

Типовой проект организации труда на участке по удалению старых лакокрасочных покрытий с горизонтальных щитовых элементов мебели. М., Министерство бытового обслуживания населения РСФСР, ЦБНТИ. 28 с.

Тихомирова М. Ф., Улыбина И. М. Защита конструкций покрытия цехов с агрессивными средами лакокрасочными материалами. В кн.: Долговечность строительных конструкций и материалов. Киев, «Будівельник», 1973, с. 73—79.

Токер П., Ефремов С., Комиш Я. Индустриальные методы отделки зданий. «На стройках России», 1973, № 4, с. 17—20.

Томов Г. Н. и др. Электроизоляционные пропиточные лаки улучшенного качества. «Химия и индустрия» (болг.), 1973, т. 45, № 5, с. 230—232.

Торопов М. Н., Рубанович Л. Л. Влияние защитных антикоррозионных грунтов на свойства сварных соединений низколегированных сталей. «Сварочное производство», 1974, № 3, с. 20—22.

Торри А. Р., Гест Д. Дж., Лоув А. Способ получения полиуретанового лака. Англ. пат. 430555. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 20, с. 159.

Тростянская Е. Б., Мымрин В. Н. Создание защитного покрытия полимеризацией мономера на поверхности металлов. М., МАТИ им. К. Э. Циолковского, 1973. 12 с.

Тюрин С. Г., Базанова А. И., Брейтман И. П. Герметичные резервуары и защитные покрытия в виноделии (справ. пособие). М., «Пищевая промышленность», 1974. 160 с.

Узволок Л. Н. Лаконаливная установка. Авт. свид. 419261. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 10, с. 17.

Указания по технологии нанесения противокоррозионных защитных покрытий газотермическим методом на детали и сборочные единицы специальных машин для трубопроводного строительства. М., Всесоюзный научно-исследовательский институт по строительству магистральных трубопроводов ВНИИСТ, ОНТИ. 1973. 9 с.

Указания по технологии нанесения противокоррозионных защитных покрытий газотермическим методом на трубы в базовых и трассовых условиях. М., Всесоюзный научно-исследовательский институт по строительству магистральных трубопроводов ВНИИСТ, 1973. 12 с.

Улемайер А., Трэттер Г. Способ получения пленкообразующих веществ конденсационного типа. Пат. ФРГ 428613. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 18, с. 194.

Ульберг З. Р. и др. Суспензия для электрофоретического осаждения металлополимерных покрытий. Авт. свид. 443115. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 34, с. 78.

Умник Н. Н. и др. Приготовление восковых эмульсий и оценка их качества. В кн.: Сборник трудов по бытовой химии. Вып. I. Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1973, с. 34—39.

Фарберов А. С., Штода В. Я. Антикоррозионный состав. Авт. свид. 431198. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 21, с. 90.

Физическая химия полимерных композиций (сборник статей). Киев, «Наукова думка», 1974. 183 с.

Филиппычев Г. Ф., Степанова Г. К., Толокнова И. Н. Особенности процесса сополимеризации стирола с жирными кислотами. Ярославль, Ярославский политехнический институт, 1974. 8 с.

Фрост А. М., Колосенцева И. А., Разумовский В. В. О взаимодействии карбоксилсодержащих полимеров с некоторыми металлами в неводных средах. ЖПХ, 1974, т. 47, № 4, с. 731—734.

Ходор Ф. В. Головка распылителя лакокрасочных материалов. Авт. свид. 446318. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 38, с. 17—18.

Холодовская Р. С. и др. Новый жидкий отвердитель эпоксидных смол. Пласт. массы, 1974, № 4, с. 21—23.

Хожевец Л. А. и др. Влияние рефлектирующих наполнителей маркировочных красок для асфальта и асфальтобетона на физико-механические свойства покрытий. В кн.: Модификация свойств полимеров. Рига, «Зинатне», 1974, с. 139—143.

Цололо А. П. Проблемы борьбы с коррозией на речных нефтеналивных судах. «Судостроение», 1974, № 3, с. 57—58.

Чернышева Д. А. и др. Способ получения моноглицеридов насыщенных или ненасыщенных высших жирных кислот.

Авт. свид. 447400. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 39, с. 62.
Черняков Э. А. Ускоренное отверждение полиэфирных покрытий под действием ультрафиолетовых лучей. «Деревообрабатывающая промышленность», 1974, № 4, с. 12—14.
Чупеев М. А. и др. Способ получения модифицированных алкидных смол. Авт. свид. 443888. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 35, с. 58.
Шварцбурд Л. Н. и др. Состав для отделки изделий из древесины. Авт. свид. 444795. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1974, т. 51, № 36, с. 63.
Щербаков П., Супрун Л., Шемарин Г. Протекторы для защиты балластных танков от коррозии. «Морской флот», 1974, № 5, с. 45—46.
Шмит Я. Т. Испытание стойкости матирующих покрытий к истиранию. «Деревообрабатывающая промышленность», 1974, № 4, с. 16—17.
Шулепова Т. Г. Применение порошкообразных полимеров в качестве покрытий в приборостроении. «Приборы и системы управления», 1974, № 5, с. 53—54.
Шульгин В. Н. Шнековый насос к лаконаливной машине. «Химическое и нефтяное машиностроение», 1974, № 4, с. 7.
Эннан А. А. и др. Защитные антикоррозионные покрытия стальных газоходов. В кн.: Энергетика и электрофикация. Научно-производственный сборник. Алма-Ата, Казахский политехнический институт, № 2, 1974, с. 31—32.
Юдаев В. Ф. и др. Ультразвуковое диспергирование красок и суспензий пигментов. В кн.: Научные труды Московского института стали и сплавов. М., 1974, № 77, с. 149—152.

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ «Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий»

(Авторы И. А. КРЫЛОВА, Л. Б. КОТЛЯРСКИЙ, Т. Г. СТУЛЬ), М., «Химия», 1974, 135 с.

Несомненные достоинства метода окраски электроосаждением обеспечили ему быстрое развитие во многих странах. Появилась обширная литература, касающаяся теоретических основ процесса, разработки новых водоразбавляемых материалов, оборудования и технологии электроосаждения. Однако отсутствие до сих пор материалов, обобщающих результаты исследований и опыт работы промышленных установок, в значительной мере затрудняло работу тех, кто занимается освоением электроосаждения в производстве.

Поэтому издание рецензируемой книги весьма своевременно. Подтверждением этого является быстро разошедшийся тираж.

Книга состоит из 5 глав. В главе 1 излагаются теоретические основы электроосаждения, приводятся различные реакции образования пленки на поверхности анода, подтверждающие тот или иной механизм процесса. Приведен убедительный материал, показывающий влияние природы анода на механизм электроосаждения в кислой или солевой форме.

В главе 2 дается характеристика электроосажденных покрытий, подробно излагаются значение и методы определения одного из основных показателей лакокрасочных материалов — рассеивающей способности.

Описаны не только характерные для электроосаждения высокие свойства покрытий, но и специальные дефекты, причины их возникновения и способы устранения.

Глава 3 включает описание используемых для производства электроосаждаемых лакокрасочных материалов смол, пигментов, растворителей и нейтрализаторов, а также влияние отдельных компонентов на свойства системы. Объясняются причины нестабильности водных растворов смол и пути их устранения.

В конце главы приводится характеристика лакокрасочных материалов, выпускаемых отечественной промышленностью для электроосаждения.

Глава 4 посвящена технологии получения электроосаждаемых покрытий. Описана подготовка поверхности под окраску, собственно процесс электроосаждения, обработка изделий после окраски.

Рассмотрены основные факторы, влияющие на нанесение лакокрасочных материалов этим методом: концентрация, значение pH, электрические параметры и продолжительность процесса, температура, интенсивность перемешивания. Изложены способы корректировки ванны при изменении ее параметров в процессе работы.

В главе 5 описано основное и вспомогательное оборудование линий электроосаждения непрерывного и периодического действия.

В рецензируемой книге удачно обобщен большой литературный материал по теории и практике электроосаждения за последние 10 лет (247 библиографических ссылок). Ценными являются использованные авторами результаты собственных исследований.

Книга дает ясное представление о характерных особенностях нового метода нанесения лакокрасочных материалов, областях его применения, о преимуществах его перед традиционными методами окраски и тех недостатках и трудностях, которые ему сопутствуют.

Книга безусловно представляет интерес для лакокрасочников и может служить ценным пособием для инженерно-технических работников, занимающихся окраской методом электроосаждения.

Недостатком, отнюдь не снижающим положительной оценки книги, является, на наш взгляд, неполнота изложения технологии окраски электроосаждением алюминия и цветных металлов. Необходимо также более подробно, с использованием имеющейся патентной литературы осветить проблему катодного электроосаждения (в книге этот метод лишь упоминается). Желательно в разделе «Технологический процесс подготовки поверхности стали перед окраской» главы 4 привести составы для обезжиривания, активирования и фосфатирования стали, разработанные НПО «Лакокраспокрытие».

Хотелось бы увидеть новое издание этой полезной книги с указанными дополнениями и с включением новых лакокрасочных материалов, разрабатываемых в настоящее время в ГИПИ ЛКП.

Д. Л. Абрамсон

Хроника

Выставка «Полимеры-74»

3—16 сентября 1974 года в Москве проходила международная специализированная выставка «Синтез и переработка полимеров» — «Полимеры-74». Свои достижения продемонстрировали фирмы и организации 19 стран Европы, Азии и Америки. Широко были представлены новые лакокрасочные материалы на основе полимеризационных и поликонденсационных смол, пигменты, передовые методы их производства, нанесения и сушки, приборы для контроля качества лакокрасочных материалов (ЛКМ) и покрытий (Пк).

Лакокрасочные материалы и покрытия. Практически все ведущие иностранные фирмы, выпускающие лакокрасочные материалы показали прогрессивные виды материалов — порошковые, водоразбавляемые, с повышенным содержанием сухого вещества, неводные дисперсии.

Фирма ICI (Англия) демонстрировала изделия, окрашенные неводными дисперсиями (НВД) акриловых полимеров. Покрытия на основе НВД наносят по традиционной технологии: 2 слоя грунта (первый слой электрофорезом) и 2 слоя эмали. Фирма, являющаяся пионером выпуска данного вида материалов, достигла значительных успехов, особенно при получении Пк с металлическим эффектом. Фирмой представлены материалы для окраски рулонного металла: эмаль Flyorolux на основе поливинилиденхлорида и эмаль на основе силиконизированного полиэфира. Flyorolux имеет высокие защитные свойства, сохраняющиеся в течение 20 и более лет, однако вследствие очень высокой стоимости используется только для защиты от коррозии наиболее ответственных изделий. Эмаль на основе силиконизированного полиэфира имеет несколько худшие свойства, но благодаря более низкой стоимости находит широкое применение для окраски рулонного металла в строительстве и других отраслях промышленности.

Фирма Wülfing (ФРГ) представила ряд водорастворимых материалов, в частности электрофорезный грунт для окраски кузовов автомобилей и обливной грунт для окраски деталей автомобилей. Заслуживает внимания применение ЛКМ с повышенным содержанием сухого вещества (80—85%) в качестве покрывных эмалей при окраске кузовов автомобилей, а также тиксотропных лакокрасочных материалов, позволяющих наносить однослойные покрытия повышенной толщины. Фирмой демонстрировалась эпоксидная грунтовка с высокой стойкостью к ударным воздействиям, а также двухкомпонентные ЛКМ воздушной сушки для окраски деревянных платформ. Интересны выпускаемые фирмой эпоксидные порошковые краски, отверждающиеся 15 мин при 180 °С или 6 мин при 200 °С, которые имеют широкое применение. По имеющимся данным, газовые трубы, покрытые такими красками, более года эксплуатируются под землей в промышленном районе Рура без изменений.

Австрийская фирма Stolllack выставила грунт для окраски кузовов автомобилей методом электроосаждения на основе полимерного масла, порошковые краски Stollosint на основе поливинилхлорида, полиэтилена, ацетобутирата целлюлозы и полиэпоксидов для нанесения методом вихревого напыления и краски Stollodur на основе эпоксидных смол и поливинилхлорида для нанесения в электростатическом поле, а также специальные порошковые краски для труб большого диаметра. Экспонировались также полиуретановые эмали и автоэмали на основе НВД.

Фирма Vianova разработала водорастворимые смолы для изготовления грунтов, лаков и эмалей воздушной и горячей сушки, в частности смолы М-501, VC-360, VB-275.

Австрийская фирма Reichhold Chemie представила водорастворимые смолы различного химического состава (сополимеры стирола, малеинизированное масло, алкидные смолы и безмасляные полиэфиры) для получения лакокрасочных материалов. Ряд смол имеют по две выпускные формы: в нейтрализованном виде с низким сухим остатком — для лакокрасочных материалов, наносимых традиционными методами, и в кислой форме с высоким сухим остатком — для изготовления материалов, наносимых методом электроосаждения. Представляет интерес добавка (для улучшения розлива) водоразбавляемых лакокрасочных материалов на основе алкидных смол Beckasol 13—420. Фирма демонстрировала обширный ассортимент нитроцеллюлозных, полиэфирных, полиуретановых и кислотоотверждаемых лаков для древесины, щиты, отделанные материалами на основе ненасыщенных полиэфирных смол, быстроотверждаемых под действием ИК и УФ излучения, а также ускоренными электронами, и ряд других материалов.

Интересны водорастворимые материалы для окраски автомобилей итальянской фирмы DUCO, входящей в состав группы Montedison. Демонстрировалась дверца легкового автомобиля, окрашенная по следующей схеме:

1 слой — водоразбавляемая электрофорезная грунтовка на основе модифицированной эпоксидной смолы с высокой рассеивающей способностью (отверждение 20 мин при 180 °С);

2 слой — водорастворимая промежуточная грунтовка на основе алкидно-меламиновой смолы, наносимая методом пневматического или электростатического распыления (отверждение 6—15 мин, на воздухе и 30 мин при 120—130 °С);

3 слой — эмаль на основе водорастворимых алкидных и меламиновых смол, наносят методом пневматического или электростатического распыления и отверждают 15—20 мин на воздухе и 30 мин при 120—130 °С (15 мин при 150—160 °С).

Покрытие имеет хороший внешний вид, шагрень практически отсутствует.

Другая итальянская фирма Max Meyer представила новые материалы для окраски автомобилей на основе НВД; эмали отличаются хорошим декоративным видом, имеют температуру сушки 140 °С (20 мин) и наносятся по следующей схеме: электрофорезная грунтовка — эпоксиэфирная грунтовка — эпоксидная эмаль на основе НВД. Демонстрировались водные грунтовки для автомобилей, наносимые методом распыления, эпоксидные материалы Duralit для окраски газопроводов, отверждаемые при комнатной температуре, лаки и краски для внутренней и наружной отделки консервной тары (пробок, туб, банок), двухкомпонентные полиуретановые лаки по дереву, материалы для отделки рулонного металла и т. д.

Фирмой Kansai Paint (Япония) показаны материалы на основе эпоксидных смол, не содержащих растворителей, для защиты внутренней поверхности труб, а также порошковые эпоксидные краски для наружной поверхности труб и других целей.

Японская фирма Toray представила на выставке ряд интересных акриловых смол для лакокрасочной промышленности под фирменной маркой Coatax — термопластичные и термореактивные смолы, растворимые в воде и органических растворителя, а также НВД, которые в отличие от материалов других фирм получали диспергированием готовой смолы в органическом растворителе.

Американская фирма Rohm and Haas, представленная на выставке своим европейским отделением, демонстрировала традиционные виды продукции — акриловые мономеры и акрило-

вые латексы Primal, а также 100%-ные или растворные акриловые смолы Paraloid, применяемые для получения Пк или как пластификаторы или модификаторы для поливинилхлорида.

Ряд интересных для лакокрасочников материалов показала американская фирма Union Carbide: сырье для получения смол (винилацетат, эпихлоргидрин, бисфенол-А), виниловые и феноксисмолы, термопластичные порошковые на основе виниловой смолы Е-2000 с хорошей адгезией к незагрунтованной поверхности, водорастворимые виниловые на основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом для защитных покрытий с широкой областью применения и др.

Фирма Monsanto (США) представила на выставке пластификаторы для лакокрасочных материалов различного химического состава и добавки (Modaflow, Multiflow) для повышения качества и улучшения внешнего вида традиционных, а также новых видов ЛКМ.

Акционерное общество Teknos Maalit OY является ведущим финским предприятием по производству антикоррозионных красок, а также красок для наружных деревянных и бетонных поверхностей. На выставке можно было увидеть антикоррозионные краски для морских судов и портовых сооружений, водоразбавляемые эпоксидные краски Epirex — Aqua для окраски бетонных полов и стен, в частности тиксотропную эмаль, используемую в качестве промежуточного слоя, латексные краски для наружных деревянных поверхностей, покрытия из которых сохраняются более 10 лет.

Ряд новых ЛКМ для строительства, деревообрабатывающей и металлообрабатывающей промышленности, окраски судов и верфей представила другая финская фирма — Tikkurilan Väritehtaat. Лакокрасочные материалы для широкого потребления экспортируются этой фирмой в Советский Союз и хорошо знакомы советским специалистам.

Лакокрасочную промышленность Бельгии представляли фирмы Libert и UCV. Фирма Libert — один из первых производителей порошковых красок в Европе, демонстрировала эпоксидные порошковые краски Oxyplast для различных областей применения, фирма UCV — порошковые краски на основе ненасыщенных полиэфиров, отверждаемые блокированными изоцианатами и капролактамом, акрилатные порошковые краски, а также однокомпонентные полиуретановые системы, представляющие собой термопластичные полиэфируретаны на основе сложных полиэфиров и изоцианатов (дифенилметандиизоцианата и толуилендиизоцианата). Указывается, что эти материалы обладают эластичностью, высокой водостойкостью и паропроницаемостью и используются в текстильной и кожевенной промышленности. Были представлены также однокомпонентные системы на основе циклоалифатических изоцианатов с повышенной светостойкостью и эластичностью, но значительно более дорогие по сравнению с материалами на основе ароматических изоцианатов. Вызывают интерес показанные фирмой материалы для получения покрытий, отверждаемых под действием ускоренных электронов и УФ излучения.

Активное участие в работе выставки принимали югославские предприятия. Фирма Duga показала однокомпонентные полиуретановые электроизоляционные эмали, водоразбавляемые эмали холодной сушки для окраски сельхозмашин, водоразбавляемые грунтовки для автомобилей, автоэмали горячей сушки, отверждаемые при 130 и 100 °, ремонтные эмали с температурой отверждения 80 °C, нитроэмали для ремонтной окраски автомобилей. Интересны лакокрасочные материалы, отверждаемые в широком интервале температур (130—80 °C) при незначительном изменении продолжительности отверждения, позволяющие использовать их для обычной и ремонтной окраски кузовов автомобилей. Демонстрировались двухкомпонентные полиуретановые атмосферостойкие эмали на основе сложных гидроксилсодержащих олигоэфиров, отверждаемых полиизоцианатом Desmodur L, фирмы Bayer; эти материалы используют для окраски железнодорожных вагонов, автобусов и других транспортных средств.

Предприятие Hempro экспонировало на выставке автоэмали на основе алкидно-меламиновых смол, отверждаемые 30—60 мин при 130—80 °C, алкидные эмали холодной сушки для наружной и внутренней окраски металлических и деревянных изделий, синтетические краски для разметки дорог, полиэфирные шпатлевки для металла и др.

Продемонстрировали свои достижения также предприятия Color, Helios, Chromos — Katran — Kutrilin.

Пигменты и наполнители. Этот раздел был представлен на выставке недостаточно полно. Интерес вызвали следующие материалы:

силикатный пигмент Zeolex 323 финской фирмы A/O «Zeofinn» для частичной замены двуокиси титана в эмалях. Zeotix 95 — высокодисперсная двуокись кремния рекомендуется также в качестве матирующей добавки для лаков и эмалей.

органические силикаты аммония марки Quram и синтетические силикаты магния марки Britesorb американской фирмы Philadelphia Quartz. Последние, помимо использования в качестве наполнителей для различных типов смол, могут служить антислеживающей добавкой для порошковых красок.

пигменты фирмы Sandoz (Швейцария) для окраски полиуретанов, используемых в кожевенной промышленности. Выпускаемые фирмой пигментные пасты Sanur содержат как органические, так и неорганические пигменты и легко диспергируются в полиуретановой композиции.

пигменты для окраски полиуретанов фирмы BASF и Hoechst (ФРГ), Montedison (Италия), Reichhold Chemie (Австрия).

Оборудование для получения лакокрасочных материалов. Фирма Gebrüder Hagemann демонстрировала универсальный реактор для синтеза поликонденсационных смол емкостью 4 м³ с обогревом до 300 °C теплоносителем. Фирма выпускает также универсальные установки емкостью 6,3 м³ с электроиндукционным обогревом и водяным охлаждением.

Западногерманская фирма Dierks & Söhne выставила скоростные смесители Diosna для порошкообразных продуктов, а также порошков с небольшим (до 7%) количеством жидкости. Продолжительность перемешивания в них составляет 1—2 мин при числе оборотов трехлопастного двигателя 175 и 350 об/мин. Смесители ряда V выполнены во взрывобезопасном исполнении. Смесителями фирмы Dierks & Söhne укомплектованы установки для получения порошковых красок швейцарской фирмы Buss, а также фирмы Werner & Pfleiderer (ФРГ).

Фирма Buss экспонировала комплектную установку для получения порошковых красок, включающую одношнековый экструдер с пульсирующим шнеком типа PR—46 (так называемый ко-кнетер). Фирма выпускает экструдеры с диаметром шнека от 46 до 200 мм и производительностью до 1500 кг/ч.

Оборудование для получения порошковых красок представила фирма Werner & Pfleiderer (ФРГ). На выставке демонстрировался двухшнековый смеситель типа Z-DSK, отличающийся высокой производительностью, коротким временем пребывания массы в экструдере, хорошей способностью самоочищаться и повышенной мощностью привода. Экструдеры выпускаются с диаметром шнеков от 28 до 120 мм. Максимальная производительность экструдера со шнеком 120 мм составляет 2000 кг/ч.

Интересную промышленную установку для измельчения теплочувствительных материалов показала фирма Mikropul (ФРГ). Установка включает микромельницу ACM-30-2, позволяющую классифицировать продукт в процессе его измельчения, быстросменный рукавный фильтр RAK-30-2 с автоматической обдувкой рукавов сжатым воздухом. Установка позволяет получать порошки требуемой дисперсности и узкого гранулометрического состава, удобна в зачистке, ее производительность — до 250 кг/ч.

Большой выбор размольного оборудования продемонстрировала фирма Alpine (ФРГ). Среди них лабораторные и промышленные дробилки и мельницы типов Rotoplex и Contraplex, а также сепараторы марок Mikroplex и Multiplex.

Фирма Fritsch (ФРГ) представила свое широко известное оборудование для измельчения: планетарные и центробежные лабораторные мельницы, лабораторную роторную мельницу для непрерывного измельчения проб средней твердости — Pulverisette 14, лабораторную режущую мельницу Pulverisette 16 для трудноизмельчаемых продуктов.

Большое место на выставке занимало диспергирующее оборудование для жидких сред: бисерные мельницы, диссольверы, валковые краскотерки.

Особый интерес вызвала бисерная мельница в закрытом исполнении с охлаждаемым корпусом и валом фирмы Netsch (ФРГ). Преимуществом мельницы является то, что измельчение и диспергирование осуществляются в основном за счет взаимодействия между мелющими телами и размалываемым материалом, а не между ними и корпусом, как в обычной бисерной мельнице. Конструкция мельницы позволяет при низком числе оборотов получать продукты со сверхтонким измельчением и диспергированием. При емкости 27 л мельница имеет производительность до 850 л/ч.

Фирмой Vollrath (ФРГ) демонстрировалась бисерная мельница с двумя вращающимися в разные стороны перемешивающими валами, что повышает производительность мельницы примерно в два раза при незначительном увеличении ее стои-

мости. Были представлены также герметичные бисерные мельницы для тонкого диспергирования в легколетучих и токсичных средах.

Показанная фирмой Gustav Spangenberg установка Модуляр В 4 С состоит из последовательно соединенных бисерных мельниц объемом 7 л с размольными сосудами в виде четверти цилиндра. Специальное уплотнение позволяет работать под давлением до 6 бар. Размалываемый материал в первый сосуд подается бесступенчато регулируемым насосом. С помощью вакуум-синус-диссольвера этой фирмы можно производить предварительное диспергирование без доступа воздуха, что особенно важно для вспенивающихся и легкоокисляемых материалов.

Швейцарская фирма Bühler выпустила новую конструкцию диссольвера с увеличенным числом мешалок. Одна из мешалок — тихоходная якорная — очищает стенки аппарата от материала, а две другие вращающиеся в разные стороны — высокоскоростные, зубчато-дисковые. Диссольверы такой конструкции способны развивать значительно большие сдвиговые усилия, чем обычные. Трехвалковая краскотерочная машина этой же фирмы имеет автоматическую гидравлическую регулировку давления и автоматическую регулировку скорости подачи диспергируемого материала.

Западногерманские фирмы Fryma и Koruma представили жерновые мельницы для диспергирования высоковязких материалов. В качестве диспергирующих органов в них используется пара абразивных дисков, зазор между которыми регулируется автоматически.

Фирма Torrance & Sons (Англия) экспонировала диспергирующее оборудование типа «Аттритор», представляющее собой нечто среднее между шаровыми и бисерными мельницами, а также мельницы Mikroflow, мелющими телами в которых служат стержни, планетарно вращающиеся по отношению к цилиндрическому корпусу.

Фирма Gebruder Netzsch выставила фасовочные машины для лакокрасочных материалов, работающие как по весовому, так и по объемному принципам. Исполнительным органом в них является однокамерный винтовой насос с широким пределом изменения числа оборотов. Точность работы фасовочного агрегата 0,1—0,5%.

Датские фирмы Anhydro и Niro Atomizer демонстрировали распылительные сушилки различных типов для сушки пигментов, красителей, красок и смол.

Оборудование для нанесения лакокрасочных материалов. Оборудование для нанесения порошковых красок представили фирмы Gema AG (Швейцария) и Ransburg (ФРГ). Наибольший интерес вызывает установка для ручного распыления фирмы Gema, отличающаяся простотой, безопасностью и удобством обслуживания. Принципиально новым в ее устройстве является пистолет с находящимся в нем генератором высокого напряжения. Подаваемое на пистолет с помощью низковольтного кабеля напряжение в 10 В повышается в пистолете до 75 000 В. В состав установки входит также вытяжная камера, два циклона и фильтры.

Установка REP фирмы Ransburg (ФРГ) для ручной окраски порошковыми материалами имеет устройство для задания толщины покрытия. Из выпускаемых фирмой ручных электростатических распылителей интерес представляет установка типа REX для нанесения водных растворов лакокрасочных материалов. Зарядка осуществляется с помощью выносного электрода, на который подается напряжение 60 кВ. Недостаток REX — необходимость постоянной очистки заряжающего электрода от оседающей в процессе работы краски.

Английская фирма DeVilbiss представила окрасочный автомат Trallfa Robot, который полностью исключает присутствие человека в зоне окраски. Изделия любой конфигурации окрашиваются по программе, автоматически повторяющей движения оператора с помощью электрогидравлических элементов. Выставленная фирмой установка для безвоздушного распыления QFE 6000 снабжена гидравлическим насосом диафрагменного типа, что обеспечивает бесшумную работу и устраняет проблемы трения, нагрева и износа, существующие у обычных поршневых насосов. Давление от эксцентрика передается на поршень, затем на масло и через диафрагму на краску. Интересна конструкция пневматического краскораспылителя JGS, геометрия распылительной головки которого позволяет достичь значительного уменьшения потерь лакокрасочного материала на туманообразование.

Фирма Graco Geneva S. A. разработала установку Hydra — Cat для нанесения методом безводушного распыления горячих двухкомпонентных высоковязких эпоксидных материалов. Предварительно нагретые в электропечах компоненты из фляг заливают в питательные баки, затем насосами высокого давления через электроподогреватели подают к дозирующим насосам, перемещающим их к специальному смесителю пропеллерного типа. Смешанные компоненты по шлангу поступают к распылителю, на входе из сопла которого они дробятся. Максимальная производительность установки 15 кг/мин, максимальное давление 210 кг/см², длина шланга от смесителя до пистолета 15 м.

Установка этой фирмы марки 45 : 1 King Hydra-Spray имеет насос с двойными шаровыми запорными клапанами и способна распылять жидкости с различной вязкостью — от воды до высоковязких материалов типа мастик. Установки Bulldog 20 : 1 и President 30 : 1 и 15 : 1 для безвоздушного распыления горячих лакокрасочных материалов дают возможность использовать сразу несколько пистолетов с соплами большого диаметра.

Портативный безвоздушный распылительный агрегат ЕМ-360 Hydra — Spray с постоянной подачей до 1,66 л/мин предназначен для непрерывного распыления краски соплом с отверстием до 0,084 мм при давлении до 178 атм.

Приборы для испытания лакокрасочных покрытий. Фирма Original Hanau (ФРГ) показала на выставке аппарат искусственной погоды Xenotest 1200. Аппарат имеет три ксеноновые лампы, фильтры и селективно отражающие зеркала, установку для увлажнения воздуха и дождевальную установку. На Xenotest 1200 можно моделировать воздействие радиации, температуры, влажности воздуха, дождя или росы, благодаря чему аппарат весьма эффективен для ускоренных испытаний.

Фирма Vötsch (ФРГ) выпускает климатические камеры различных размеров для испытания при низких и высоких температурах, различной относительной влажности, под действием теплового удара или вибрационных нагрузок.

Английская фирма Elcometer экспонировала ряд приборов для испытания толщины и качества покрытий. Minitector предназначен для измерения толщины немагнитных покрытий на ферромагнитной подложке, точность ±5%, пределы измерения от 0—30 мкм до 10 мм. Eddytector служит для измерения толщины немагнитных покрытий на немагнитной подложке, точность ±5%, пределы измерения от 0—50 мкм до 500 мкм. Twintector является сочетанием указанных приборов и позволяет измерять толщину немагнитных покрытий на ферромагнитной и немагнитной металлических подложках. Для расширения областей применения указанных приборов используют навинчивающиеся приспособления для измерения толщины покрытий на наклонных и криволинейных поверхностях.

Для обнаружения микроотверстий и пор в токонепроводящих покрытиях фирмой разработан ряд приборов, например детектор микроотверстий Portector, детектор постоянного тока Holiday, Holitector и др. Ряд приборов служит для измерения и контроля чистоты поверхности металла перед нанесением лакокрасочного покрытия.

Приборы для испытания полимерных материалов были широко представлены на выставке многими фирмами. Английская фирма Instron показала ряд универсальных разрывных машин для испытания полимерных материалов в широком диапазоне деформирующих нагрузок (от 1—2 г до 20—25 т) и скоростей их приложения, температур и различных временных режимов задания нагрузки или деформации. В машинах применяется высокочувствительная электронная силоизмерительная система, позволяющая проводить испытания с точностью ±1%. Наличие комплекта зажимов (пневматических, гидравлических, механических) дает возможность использовать машины для исследования лакокрасочных покрытий, стеклопластиков, волокон, эластомеров и других образцов. Аналогичные машины, отличающиеся в основном компоновкой и решением отдельных узлов, выпускает фирма Zwick (ФРГ).

Разрывные машины для испытания эластомеров продемонстрировала американская фирма Monsanto, представленная на выставке своим европейским филиалом. Tensometr 500 служит для испытания эластомеров при нагрузках до 500 кг со скоростью растяжения 10—500 мм/мин, регулируемой бесступенчато. Результаты испытаний регистрируются автоматически в координатах «нагрузка — деформация», «нагрузка — время» или «деформация — время». Помимо испытаний на растяжение приборы позволяют проводить испытания на сжатие, изгиб и удар.

Торсионный маятниковый прибор Torsiomatik 520 фирмы Zwick предназначен для определения внутреннего трения полимеров по затуханию амплитуды свободных колебаний. Данные, полученные при различных температурах, позволяют судить о температурных областях различных физических состояний по-

лимеров. Прибор пригоден для испытания пленочных и блочных образцов в интервале температур от —180 до +400 °С с точностью 0,1 °С. Максимальный угол закручивания маятника 1,5°, диапазон частот 0,1—30 Гц.

Торзиометр модели 6105 для стандартных испытаний на кручение демонстрировала итальянская фирма Ceast. Измерения можно проводить при температурах от —70 до +250 °С. Крутящий момент 0,1—1,2 кг·см. Угол закручивания образца определяется визуально. Интересен прибор этой же фирмы для испытания полимерных материалов на удар — электронный маятник 6101/Е, фотоэлектрическая схема которого позволяет практически мгновенно автоматически записывать результаты испытаний.

Удобный и простой прибор для испытаний полимерных материалов на изгиб представила фирма Netzsch (ФРГ). Прибор модели 401 имеет комплект приспособлений для испытания образцов различной формы и размеров. Специальное электронное устройство дает возможность проводить испытания не до разрушения образцов, а до заданного значения предельного нагружения.

Динамометрические реометры Plastograf и Plasticorder фирмы Brabender (ФРГ) — высокоточные и удобные в обслуживании приборы для реологических испытаний термопластичных и термореактивных полимеров, эластомеров и других материалов. На сравнительно небольших количествах полимера можно исследовать его технологические свойства с целью подбора оптимальных условий переработки. Принцип работы приборов основан на том, что сопротивление, оказываемое массой полимера в измерительном органе на вращающиеся роторы, шнеки, лопатки, является мерой вязкости массы. Результаты испытаний в виде пластограммы в координатах «изменение крутящего момента — время» автоматически регистрируются одновременно с температурой массы. Основными отличиями Plasticorder от Plastograf являются бóльшая мощность привода и независимость момента вращения от числа оборотов. Широкий набор инструментов и приспособлений позволяет использовать оба прибора для моделирования практически любого процесса переработки полимерных материалов.

Большое место на выставке занимали калориметрические и термоаналитические приборы. Шведская фирма Perkin — Elmer демонстрировала дифференциальный сканирующий калориметр DSC-2 с рабочими температурами от —175 до 725 °С, чувствительностью 0,1 мкал/с на всю шкалу регистрирующего прибора и рабочей массой образцов от 10 до 200 мг. Прибор отличается высокой точностью, воспроизводимостью кривых и удобством в работе.

Швейцарская фирма Metler показала термоанализатор ТА 2000 с областью рабочих температур от —20 до +500°, по принципу работы сходной с DSC-2 фирмы Perkin—Elmer. Компактный настольный анализатор выпускается в двух вариантах: для диапазонов температур 25—1000° и —135—350 °С, масса исследуемых образцов в этих приборах 5—100 мг.

Фирма Netzsch — Gerätebau (ФРГ) экспонировала модели трех основных приборов, составляющих единый комплекс с общим пультом управления и регистрации и с приставкой для эмиссионного анализа. В комплекс входят синхронный термоанализатор ТА 429 Т (ДТА, дифференциальный термоанализатор ДТА 404 Т и дилатометр 402 Т).

Настольный комплект приборов Systema TA-500 с общим пультом управления и регистрации фирмы Hereus (ФРГ) позволяет проводить дифференциальный термический анализ, калориметрический термоанализ и дилатометрию при температурах от —190 до 1000 °С. Termogravimat 4304 фирмы Sartorius (Западный Берлин) регистрирует изменение массы, дифференциальные кривые изменения массы и температуры, и предназначен для работы при температурах от —220 до 2200 °С и давлении до 800 кг/см². Прибор позволяет также определять удельную поверхность твердых тел и распределение пор по размерам до и после термогравиметрических исследований. Для этих же целей, а также для измерения сорбционной емкости, скоростей химических реакций твердых тел с газами, содержания газов в жидких и твердых телах служит автоматический прибор Gravimat 4303 или полуавтоматический Gravimat 4323.

Наиболее интересные приборы для спектральных исследований полимеров предложены фирмами Perkin — Elmer (Швеция) и Pye Unicam (Англия). ИК спектрометр модели 577 фирмы Perkin — Elmer позволяет работать в широкой области спектра от 4000 до 200 $см^{-1}$. Прибор имеет небольшие размеры, отличается высокой точностью и воспроизводимостью результатов, удобен в эксплуатации. ИК спектрометры моделей 177 и 377 пригодны для работы в области 4000—695 и 4000—400 $см^{-1}$ соответственно.

Двухлучевые спектрофотометры для работы в ультрафиолетовой и видимой частях спектра продемонстрировали фирмы Perkin — Elmer (модель 402) и Pye Unicam (модели SP 8000 и SP 1800). Приборы работают в области 190—850 нм, обладают высокой производительностью и просты в работе.

Фирма Perkin — Elmer выпускает спектрометр ядерного магнитного резонанса R-12B, который отличается стабильностью в работе и минимумом подстроек при съемке спектра. Дополнительные устройства — блок двойного резонанса, накопитель сигнала и другие — значительно расширяют возможности прибора.

Ведущая фирма в области жидкостной хроматографии Waters Associates (Англия) продемонстрировала на выставке ряд жидкостных хроматографов. Модель 6000 имеет усовершенствованную систему подачи растворителя. Хроматограф модели 200 служит как для аналитических, так и для препаративных целей. Хроматограф модели 202/401 используют для ионообменной хроматографии жидкость — жидкость и жидкость — твердое тело, он снабжен новым детектором с дифференциальным рефрактометром и дифференциальным ультрафиолетовым детектором.

Гелевый и жидкостной хроматограф фирмы Кпauer (Западный Берлин) оборудован дифференциальным рефрактометром, ультрафиолетовым фотометром, спектрофотометром и комбинированным детектором. Хроматограф позволяет проводить быстрое разделение полимеров с молекулярным весом до 5 млн. и может применяться для фракционирования при высоких температурах (до 160 °С).

Жидкостной хроматограф Pye LCM2 фирмы Pye Unicam — высокочувствительный прибор непрерывного действия для работы при высоких давлениях, он может быть использован для препаративных целей.

Знакомство с экспонатами выставки и беседы со специалистами зарубежных фирм позволили выявить основные тенденции в развитии лакокрасочной науки и техники и сделать ряд интересных выводов.

С проспектами фирм можно ознакомиться в отделе промышленных каталогов Государственной Публичной научно-технической библиотеки СССР (ГПНТБ СССР) и в научно-технической библиотеке ГИПИ ЛКП.

В. Д. Гербер

«Интерлак-74»

С 23 по 26 октября 1974 г. в г. Дрездене (ГДР) проходила конференция «Интерлак—74» в рамках стран-членов СЭВ, посвященная исследованию физико-химических свойств лакокрасочных материалов и покрытий, принципам разработки рецептур и методам испытания.

Работа конференции проходила в трех секциях:

1. Проблема цвета с учетом экономической эффективности материала, повышением производительности и улучшения условий труда.
2. Разработка, исследование и испытание лакокрасочных материалов и покрытий.
3. Социалистическая рационализация в лакокрасочной промышленности.

Всего было заслушано 3 пленарных доклада и 104 секционных (30 докладов на первой секции, 62 — на второй и 12 на третьей секции).

На конференции присутствовало более 700 человек, из них 50 специалистов из ЧССР, 30 из ПНР, 20 из ВНР, 5 из БНР, 5 из Финляндии, 600 из ГДР. Советская делегация состояла из 8 человек: Н. М. Никитина, Ю. Рагимзаде, М. И. Карякина, С. В. Якубович, М. М. Бабкина, Е. В. Давыдова, В. С. Маркина, Е. А. Каневская.

Все советские специалисты выступили с докладами.

Брошюра с тезисами докладов конференции, изданная на немецком языке, находится в научно-технической библиотеке ГИПИ ЛКП.

В первой секции пленарный доклад был сделан В. Циммерман (ГДР) «Цвет как научный предмет», в котором рассмотрены теоретические основы цвета, современные представления о цвете и методы его определения.

Большинство докладов 1-ой секции, относятся к проблемам измерения цвета: Л. Филлингер (ВНР) «Проблемы измерения цвета с наибольшей точностью», А. Манк (ПНР) «Точность фотометрических и калориметрических измерений», Г. Лукач (ВНР) «Точное измерение цвета трехобластным методом»; М. Рехали (ВНР) «Сортировка по цветам».

И. Шанда (ВНР) рассказал об электронике для измерения цвета с целью повышения точности метода. Ю. Рагимзаде (СССР) и В. Гемза (ГДР) сделали доклады о значении цвета в архитектуре и строительстве; Л. Гадорош (ВНР) — о цветовом оформлении помещений в общественных зданиях.

Пленарный доклад на 2-ой секции был сделан М. И. Карякиной (СССР) на тему: «Новое в области исследования физико-химических свойств и испытания лакокрасочных материалов и покрытий», в котором были рассмотрены вопросы, связанные с механизмом формирования и старения покрытий на основе сетчатых полимеров с позиций современных представлений о структуре полимеров.

Был доложен ряд теоретических работ, посвященных изучению механизма пленкообразования. Из них следует отметить доклад Е. В. Давыдовой (СССР), в котором на примере полиуретанов и ненасыщенных полиэфиров разработан механизм формирования полимерной сетки.

З. Миллов (ГДР) изучал степень сшивки покрытий методом анализа скорости испарения (ERA).

О важности определения степени сшивки свидетельствует тот факт, что этот параметр наряду с константой гелеобразования закладывается А. Базинским и др. (ПНР) в ЭВМ для получения преполимеров с заданными свойствами.

Е. Талаш-Рахонги (ВНР) доложил о результатах исследования качественного и количественного состава лакокрасочных материалов методом ДТА.

Важным фактором, влияющим на структуру и свойства лакокрасочных покрытий, является химическое строение пленкообразующих веществ. Это подчеркивалось в докладах К. Гертнера (ГДР), Е. В. Давыдовой (СССР) и др.

При исследовании лакокрасочных материалов важное место занимает вопрос изучения взаимного влияния компонентов системы, в частности взаимодействие полимер — растворитель. Этому вопросу были посвящены доклады Л. Мандрика (ЧССР), Я. Флара (ГДР), Х. Яблонски (ПНР).

Из докладов, посвященных исследованию наполненных лакокрасочных систем, следует отметить работы: Я. Хад (ЧССР) «Объективная методика определения степени флоккуляции, фладинга и флотации в лакокрасочных материалах»; Е. В. Давыдова (СССР) «Метод расчета укрывистости лакокрасочных покрытий с применением электронно-вычислительных машин»; М. И. Карякина (СССР) «Современные представления о механизме меления».

Доклады С. Раушера (ПНР), Х. Шодэ (ГДР), З. Рошерова (БНР), Р. Вишневски (ПНР), В. С. Маркиной (СССР) были посвящены исследованию реологических свойств лакокрасочных систем.

На конференции была представлена целая серия работ, связанных с созданием и исследованием традиционных лакокрасочных материалов. Так, П. Шмидт (ГДР) рассказал о развитии исследований в области хлорированных полимеров, используемых в качестве пленкообразующих для красок, К. Дэрэ (ГДР) — о создании алкидно-меламиновых композиций воздушной сушки.

Свойства и применение лакокрасочных материалов на основе акриловых смол были рассмотрены в докладе, представленном Я. Л. Раскиным и др. (СССР) «Новые антикоррозионные материалы повышенной долговечности на основе акриловых смол», Я. Кубичек (ЧССР) «Свойства и применение акриловых лакокрасочных материалов», Г. Ташен (ГДР) «Разработка акрилат-гидрозолей».

В нескольких работах излагались результаты исследований полиуретановых материалов: Х. Колдрат (ГДР); Д. Диц (ГДР) и др.

Особое место в работе конференции отводилось обсуждению работ, связанных с созданием материалов, применение которых позволит уменьшить вредные выбросы в окружающую атмосферу. К таким в первую очередь относятся работы по водорастворимым лакокрасочным материалам: Д. Вартман (ГДР) «О современном состоянии нанесения красок методом электроосаждения»; М. М. Бабкина (СССР) «Водоразбавляемые эмали, наносимые методом электроосаждения»; К. Габерт (ГДР) «Исследование возможности электрофоретического осаждения водных пластмассовых дисперсий», В. Новак (ЧССР) «Электрохимические исследования электрофоретического нанесения», а также по порошковым краскам: С. В. Якубович и др. (СССР): «О методах исследования физико-химических свойств порошковых красок и покрытий на их основе» и «Порошковые краски на основе эпоксидных и полимерных смол, их свойства и применение». О свойствах чехословацких порошковых материалов на основе эпоксидных смол для электростатического напыления рассказал А. Матеичек (ЧССР). Доклад А. Хватал (ЧССР) был посвящен опыту использования порошковых материалов в ЧССР, а доклад И. Томпа (ВНР) — разработке метода электростатического нанесения порошковых красок и его внедрения в ВНР.

В ряде сообщений говорилось о методах исследования и испытания светостойкости лакокрасочных покрытий (Е. А. Каневская, СССР; Х. Яблонски ПНР), коррозионной стойкости (И. Веслени, ВНР), блеска (И. Матес, ГДР) и др.

3-я секция рассмотрела следующие основные вопросы: проекты по рационализации процессов транспортировки, перевозки и складирования пигментов (доклад И. Хофмейстер, ГДР), проектирование внутризаводских транспортных процессов на лакокрасочных заводах (Шнейдер, ПНР), опыт применения пластмассовых упаковок лакокрасочных материалов (А. Мураки, ВНР), применение ЭВМ в автоматическом управлении технологических процессов в л/к промышленности (М. Чермак, ЧССР) и др.

М. И. Карякина

Второй микросимпозиум по использованию электронной микроскопии в исследованиях органических покрытий

25—26 октября 1974 г. в г. Дрездене (ГДР) проходил 2-ой научный микросимпозиум по применению электронной микроскопии в исследовании лакокрасочных материалов и покрытий.

Было заслушано 5 докладов:

1. М. И. Карякина (СССР): «Применение современных методов препарирования образцов для электронно-микроскопических исследований структуры полимеров».

2. М. Брадач (ЧССР): «Использование метода травления и ультрамикротомии для электронно-микроскопических исследований лакокрасочных покрытий, содержащих различные типы пленкообразующих и пигментов». В нем рассмотрены возможности применения различных методов препарирования образцов для выявления внутренней структуры покрытий разного состава.

3. В. Масаржик (ЧССР): «Электронно-микроскопические исследования процесса старения пигментированных покрытий на основе полистирола». Автор изучал влияние различных стабилизаторов и пигментов на структуру и свойства полистирольных покрытий.

4. М. Вондракова (ЧССР): «Электронно-микроскопическое исследование структуры покрытий на основе различных связующих и пигментов, на бумаге». Определялось влияние бумаги, размера пигментных частиц, толщины слоя на структуру лакокрасочной пленки на бумаге.

5. Э. Хюттманн (ГДР): «Исследование характера распределения пленкообразующих компонентов в лакокрасочных покрытиях из многокомпонентной системы методом электронно-микроскопической авторадиографии». Исследованы алкидно-меламиновые материалы путем радиоактивной маркировки отдельных компонентов системы с последующей характеристикой полученных авторадиограмм пленок.

В результате широкой дискуссии специалисты обменялись опытом и получили информацию о современном состоянии электронно-микроскопических исследований лакокрасочных материалов и покрытий, проводимых в ПНР, СССР, ЧССР и ГДР. Отмечены определенные успехи в области использования электронной микроскопии в лакокрасочной промышленности со времени проведения 1-го научного микросимпозиума в 1972 году (г. Прага, ЧССР). Третий микросимпозиум намечено провести в 1976 году. Участники микросимпозиума посетили Магдебургский институт лаков и красок, где ознакомились с основными задачами, стоящими перед институтом.

М. И. Карякина



АНГЕЛИНА АРКАДЬЕВНА БЛАГОНРАВОВА

К 75-летию СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

23 ноября 1974 года исполнилось 75 лет со дня рождения Ангелины Аркадьевны Благонравовой, одного из известных исследователей в области синтетических лаковых смол и материалов на их основе, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника ГИПИ ЛКП.

В лакокрасочной промышленности А. А. Благонравова работает с 1928 года (за исключением военных лет), а в ГИПИ ЛКП — с момента его основания. Под руководством Ангелины Аркадьевны были начаты и получили развитие работы по созданию и использованию в нашей отрасли новых типов пленкообразующих, таких как фенольные, аминные, эпоксидные и полиуретановые лаковые смолы.

Созданию полиуретановых смол и лакокрасочных материалов на их основе, являющемуся одной из важнейших проблем полимерной химии, А. А. Благонравова посвятила последние тридцать лет и в настоящее время успешно продолжает работу в этой области. Ею был внедрен в промышленность многочисленный ассортимент лаковых смол, лаков и эмалей с высокими эксплуатационными свойствами.

Особо следует отметить организационную и воспитательную деятельность Ангелины Аркадьевны: при ее непосредственном участии организован ряд синтетических лабораторий, успешно работающих в ГИПИ ЛКП, и воспитана целая плеяда научных сотрудников.

А. А. Благонравовой опубликовано большое количество печатных работ и получен ряд авторских свидетельств. В 1947 г. совместно с другими работниками лакокрасочной промышленности она была удостоена Государственной премии и ей присвоено звание лауреата Государственной премии, а в 1954 г. — награждена орденом Трудового Красного Знамени.

Редколлегия и редакция журнала сердечно поздравляют Ангелину Аркадьевну Благонравову со славной юбилейной датой и желают ей доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.

Заседание «Совета директоров» В/О «Союзкраска»

9—10 января 1975 года в г. Котовске Тамбовской области состоялось очередное заседание «Совета директоров» Всесоюзного Государственного хозрасчетного Объединения промышленности лаков и красок «Союзкраска».

На заседании были рассмотрены итоги работы предприятий и выполнение социалистических обязательств за 1974 год, обсуждены и приняты социалистические обязательства подотрасли на 1975 год, определены основные задачи по обеспечению выполнения плана и принятых социалистических обязательств в 1975, завершающем году 9 пятилетки.

Совет директоров определил победителей в социалистическом соревновании по итогам работы за 4 квартал 1974 года по предприятиям, институтам, сменам, профессиям и ходатайствовал перед Коллегией МХП и ЦК профсоюза рабочих нефтяной, химической и газовой промышленности о присуждении им классных мест и почетных званий.

Были подведены также итоги социалистического соревнования за 4 квартал 1974 года по производствам муфельных и печных цинковых белил и алкидных лаков. Победителями в этом соревновании признаны коллективы производств муфельных цинковых белил Ростовского химзавода им. Октябрьской революции, печных цинковых белил Ярославского химкомбината, алкидных лаков Черкесского химзавода (1 премия) и производства № 2 Ярославского химкомбината (2 премия). Совет директоров поздравил коллективы цехов-победителей и пожелал им новых трудовых побед.

Кроме того, на заседании были рассмотрены следующие вопросы, по которым приняты необходимые решения:

— состояние техники безопасности на предприятиях В/О «Союзкраска» в 1974 году и внедрение на них Саратовской системы безаварийной работы;
— меры помощи отстающему Котовскому ЛКЗ;
— меры помощи Кутаисскому литопонному заводу, обеспечивающие скорейший ввод в эксплуатацию установки по грануляции флотобарита;
— мероприятия по увеличению мощностей по производству алкидных лаков в действующих цехах;
— о применении бензойной кислоты взамен канифоли в производстве смол и лаков;
— о применении мягких резино-кордных контейнеров для перевозки пигментов;
— об освоении производственных мощностей на ряде заводов;
— ход разработки и внедрения АСУП в лакокрасочной промышленности и конкретно на Ташкентском ЛКЗ;
— договор о взаимоотношениях Союзкраски МХП с Союзглавхимом при Госснабе СССР.

В работе Совета приняли участие представители ЦК профсоюза рабочих нефтяной, химической и газовой промышленности и Госснаба СССР.

Участники засдаения ознакомились с действующими и строящимися объектами Котовского ЛКЗ.

Следующее заседание Совета директоров решено провести в апреле 1975 года на Ташкентском лакокрасочном заводе, где участники ознакомятся с вводимой первой очередью АСУП.

Е. А. Смелов

РЕФЕРАТЫ

УДК 678.674:547.725

АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУРАНСОДЕРЖАЩИМИ КИСЛОТАМИ. Колосов В. Г., Михайлов В. М., Сорокин М. Ф. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 5—7.

Синтезированы пентафталевые, глифталевые и этрифталевые алкидные смолы, модифицированные фурансодержащими кислотами — пирослизевой (ПСК) и фурилакриловой (ФАК). На основе алкидов получены покрытия, обладающие высокой твердостью, ускоренным высыханием и хорошими физико-механическими показателями. Изучено влияние жирности алкидов и содержания модификаторов ПСК и ФАК на свойства покрытий. Высказано предположение об участии указанных модификаторов в окислительно-полимеризационных процессах, протекающих при высыхании покрытий. Табл. 2, лит. ссылок 10, илл. 4.

УДК 541 182.6:546.824.325:661.882.2

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАРОДЫШЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИГМЕНТНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА. Хаконов А. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 8—9.

Методами ДТА, дифрактометрии, фотоколориметрии и химического анализа показано, что зародышевые частицы имеют кристаллическую структуру анатазной двуокиси титана и являются центрами кристаллизации, причем часть из них растворяется под действием кислоты и температуры в предгидролизном растворе. По эффективности исследуемые зародыши располагаются в ряд: ОТК из $TiCl>$зародыши, полученные пептизацией$>$ОТК из $TiOSO_4>$ОТК, полученные разбавлением. Лит. ссылок 12, илл. 2.

УДК 667.613:667.622.3+678.643'42'5+678.745.2

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. Секерина Н. В., Соколова Ю. А., Воскресенский В. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 10—11.

Изучено влияние лака алого С и пигмента желтого светопрочного на физико-механические свойства эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином. Установлено, что при малых добавках (0,03—0,1 вес. ч.) пигменты ведут себя как структурные модификаторы, увеличивающие прочностные характеристики окрашенного полимера. Выявлено различие в упрочняющем действии лака алого С и пигмента желтого светопрочного в остальной области исследованных концентраций, что объясняется их химическим строением. Лит. ссылок 6, илл. 3.

УДК 667.622.117.3:661.635:661.873

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЕМ АММОНИЙНОГО ФОСФАТА КОБАЛЬТА. Рядченко А. Г., Щегров Л. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 11—13.

Для изучения влияния температуры, продолжительности обжига и состава газовой фазы на колориметрические свойства образующихся продуктов обжига $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ были использованы методы химического анализа и бумажной хроматографии.

Установлены условия получения промежуточных продуктов обжига в атмосфере различных газов ($H_2O_{пар}$, NH_3, воздух) с наилучшими цветовыми характеристиками, приближающимися к чисто-синему цвету. Табл. 1, лит. ссылок 5.

УДК 547.398.61:678 028 678 643'42'5

ДИГИДРАЗИДЫ ДИМЕРИЗОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СОЕВОГО МАСЛА — ОТВЕРДИТЕЛИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А., Самойленко Л. М., Еселев А. Д. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, 13—14.

Предложена методика синтеза дигидразидов димеризованных жирных кислот соевого масла из их диметиловых эфиров и гидразин гидрата. Исследована реакция дигидразидов димеризованных жирных кислот с глицидиловым эфиром *п-трет*-бутилфенола. Определены условия отверждения эпоксидных смол дигидразидами. Изучены свойства покрытий на основе смолы Э-40 и дигидразидов димеризованных жирных кислот соевого масла. Табл. 1.

УДК 666.293:541.64:678.675.01

НОВЫЕ ПОЛИАМИДОИМИДНЫЕ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. Трезвов В. В., Угарова Т. А., Астахин В. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 14—16.

Изучены полиамидимиды (ПАИ) на основе хлорформилфталевого ангидрида и ряда ароматических диаминов. Исследованы зависимости мол. веса получаемых полиамидокислот (ПАК) от концентрации исходных реагентов, природы акцептора хлористого водорода, температуры реакции, наличия влаги в растворителях, порядка проведения реакции. Методом ИК спектроскопии изучены условия циклизации ПАК в ПАИ. Определены термические, механические и диэлектрические свойства пленок из ПАИ. На основе синтезированных ПАК приготовлены эмальлаки, покрытия которыми имели высокие термические и механические показатели. Табл. 2, лит. ссылок 4, илл. 2.

УДК 667.612.64:547.391.1'261

ОКИСЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ. Могилевич М. М., Суханов Г. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 17—18.

На усовершенствованной циркуляционной установке на примере олигоэфиракрилатов изучена связь строения непредельных связующих и условий полимеризации с протеканием окисления при пленкообразовании. Лит. ссылок 5, илл. 2.

УДК 667.621.26:667.621.4/.5+547.538.141

ВОДОРАЗБАВЛЯЕМАЯ ЭМАЛЬ МС-278. Воробьев Ю. Ф., Бабкина М. М., Ницберг Л. В., Якубович Д. С., Мартыненкова Р. А., Готштейн К. Л. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 18.

Описаны свойства и области применения новой водоразбавляемой эмали МС-278, внедрение которой дает возможность отказаться от применения импортных стеклянных шариков и других вспомогательных материалов в процессе хромирования «с искрой» и изготовлять ряд деталей из стали вместо латуни.

УДК 667.621.264:667.638.2:678.674+678.664

ВОДОРАЗБАВЛЯЕМАЯ ПАССИВИРУЮЩАЯ ГРУНТОВКА АУ-0118. Ницберг Л. В., Фиргер С. М., Хенвен О. Ю., Савицкая Н. И., Кустова Ф. М., Григорьева Ю. М., Павлюкова Н. Г., Пронина И. А., Благонравова А. А., Жидкова Л. Д., Гвоздева Ф. Н., Ильина К. Д. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 18—19.

Описаны свойства, области применения и преимущества новой пассивирующей грунтовки, обладающей лучшими технологическими показателями (уменьшается количество слоев) по сравнению с серийной грунтовкой ФЛ-093. Ее использование позволяет автоматизировать процесс нанесения.

УДК 667.633.263.3:678 674+678.664

НОВЫЕ БЫСТРОСОХНУЩИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УРАЛКИДНЫХ СМОЛ. Ратнер М. И., Алещенков В. А., Бадалов Б. Н., Лаврищев Л. П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 19—20.

Описаны свойства, области применения уралкидной грунтовки УРФ-0106 (взамен ГФ-020) и эмали УРФ-1128 (взамен ПФ-11) и их преимущества — ускоренный режим сушки покрытий при сохранении высоких защитных свойств.

УДК (047)667.6:678.026.37

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА ОКРАСКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ. Ратников В. Н. Крылова И. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 21—24.

Обзор. Подведены итоги разработки и внедрения метода окраски электроосаждением в промышленности, начиная с 1964 г. Приводится краткая характеристика ряда действующих в СССР линий. Описывается современное состояние и перспективы развития метода на ближайшие 10 лет. Приводятся результаты расчетов технико-экономической эффективности работы линий электроосаждения, внедренных в 1973—74 гг. Табл. 1, лит. ссылок 9.

УДК 667.6:678.026.37

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОЙ СМОЛЫ ВПФДКЭ-53. Ницберг Л. В., Фиргер С. М., Рудная Г. В., Хенвен О. Ю., Савицкая Н. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 25—26.

Рассмотрены вопросы выбора оптимального типа нейтрализатора, определяющего стабильность работы электрофорезной ванны. Методом ИКС показаны различия в составе образующихся покрытий при нейтрализации растворов различными основаниями. Описано поведение стального электрода — анода в водном растворе связующего — алкидно-эпоксидной смолы. Лит. ссылок 10, илл. 3.

УДК 620.197.6:667.622

МЕХАНИЗМ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ ПИГМЕНТОВ — ФОСФАТА ХРОМА И ТЕТРАОКСИХРОМАТА ЦИНКА. Розенфельд И. Л., Золотова С. А., Рубинштейн Ф. И., Мамонтова Л. М. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 27—29.

Исследован механизм защитного действия различных сочетаний антикоррозионных пигментов — фосфата хрома и тетраоксихромата цинка. Установлено оптимальное соотношение этих пигментов от (70 : 30) до (40 : 60), которое может быть использовано при составлении рецептур пассивирующих грунтов. Лит. ссылок 9, илл. 4.

УДК 667.612.8:620.199.4

ВЫБОР СПОСОБОВ И РЕЖИМОВ СУШКИ ИЗДЕЛИЙ, ОКРАШЕННЫХ ЭМАЛЬЮ ХВ-16. Кириллов Г. Я., Чеботаревский В. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 29—31.

Изучено влияние температуры и продолжительности терморадиационной и естественной сушки на адгезионную прочность покрытия эмалью ХВ-16. Установлено, что кривые адгезии покрытий, высушенных терморадиационным способом, имеют экстремальный характер. Максимум кривой с повышением температуры сдвигается в сторону сокращения продолжительности процесса. Показано благоприятное влияние выбранных режимов терморадиационной сушки на защитные свойства системы лакокрасочных покрытий. Табл. 1, лит. ссылок 27, илл. 3.

УДК 678.643'42'5:667.6

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ П-ЭП-177 ЗЕЛЕНОЙ. Букатов В. В., Меркинд З. И., Мосолов Е. М., Шнайдер В. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 31—33.

Методом, основанным на измерении электросопротивления в процессе отверждения, исследована кинетика отверждения порошковой композиции П-ЭП-177 в интервале температур 170—200 °С. Показано, что отверждение идет в две стадии, каждая из которых описывается реакцией первого порядка. Найдены уравнения процесса, включающие обе стадии, а также энергии активации обеих стадий. При экспериментальной проверке (определении степени отверждения покрытия) на трубах установлена хорошая сходимость результатов с прямым методом — экстрагированием ацетоном. Табл. 1, лит. ссылок 7, илл. 4.

УДК (678.742 2:678-944):667.6:539.612

АДГЕЗИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ. Матюшина М. Ю., Река Г. А., Клинов И. Я. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 33—35.

Изучалась кинетика изменения адгезии покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена, отвержденного ароматическими диаминами, после воздействия серной кислоты при 60 °С. Установлено, что характер изменения адгезии определяется концентрацией кислоты. Наиболее резкое снижение адгезии происходит в области тех концентраций, при которых через покрытие вначале диффундирует вода. Намечены основные пути улучшения адгезии.

УДК (047)621.7.02

ПОДГОТОВКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ПОД ОКРАСКУ. Тихонова Г. С., Кантерова Т. И., Сатина Г. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 35—38.

Обзор отечественной литературы. Лит. ссылок 31.

УДК (047)667:6:54-124:678.027.776

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРОВ НА ПОДЛОЖКЕ. Тростянская Е. Б., Мымрин В. Н., Гольдберг М. М., Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 38—45.

Обзор литературы и патентов. Табл. 3, лит. ссылок 115, илл. 6.

УДК 543.43:546.882:667.662.118.22

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В ДВУОКИСИ ТИТАНА. Банокина К. И., Жолнин А. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 45—46.

Разработан фотоколориметрический метод определения ниобия в двуокиси титана, основанный на реакции образования окрашенного соединения ниобия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином. Применение трилона Б и проведение анализа в 1 н. растворе соляной кислоты позволяет определять ниобий на фоне больших концентраций титана. Ошибка метода не превышает 4,0%, средняя квадратичная ошибка среднего арифметического — 0,003%. Табл. 2, лит. ссылок 11.

УДК (541.12 03+536.63+536.2):667.633 263.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ И ПОЛУПРОДУКТОВ. Басаргин Б. Н., Басаргина Т. Н., Каталов В. И., Хроленок В. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 46—49.

Описаны методики, аппаратура и результаты экспериментального определения теплофизических констант некоторых синтетических смол и полупродуктов. Результаты математической обработки экспериментальных данных представлены графиками и уравнениями для расчета теплоемкости, коэффициента теплопроводности и т. кип. растворов смол и некоторых веществ в лакокрасочном производстве. Приведены также т. пл. ряда смол. Табл. 6, лит. ссылок 10, илл. 6.

УДК 543 871:542.943.5:667.621.4/ 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ НЕНАСЫЩЕННОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ОЛИФЫ МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ. Ермолаева Т. А., Любомирова И. В., Позняк Т. А., Лисицин Д. М. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 49—52.

Предложен метод количественного определения двойных связей в растительных маслах и натуральной олифе. Продолжительность анализа 2—7 мин, точность 1,5—4,5%, относительная погрешность 2,54%. Табл. 1, лит. ссылок 6, илл. 4.

УДК 668 026.3:62-492 2:678.017

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК. Якубович С. В., Масленникова Н. Л., Смехов Ф. М. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 52—54.

Систематизированы методы исследования и испытания порошковых покрытий. Изложены особенности применения стандартных методов, обусловленные спецификой нанесения «сухих» аэродисперсий и формирования из них покрытий. Лит. ссылок 14, илл. 4.

УДК 667.637:669.81

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ. Кириленко Э. И., Гольдберг М. М., Аристовская Л. В., Серков Б. Б. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 55—57.

Оценка огнестойкости проводилась разными методами: по длине затухания, значениям «кислородного индекса» и температуре воспламенения. Показано, что оценка огнестойкости по значению «кислородного индекса» является более объективной. Табл. 1, лит. ссылок 5, илл. 1.

УДК 667.661.23

ПОТЕРИ НА ТУМАНООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПНЕВМАТИЧЕСКОМ РАСПЫЛЕНИИ КРАСКИ. Гоц В. Л., Сахарова Л. М., Горбушин В. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 57—58.

Рассматриваются составляющие потерь на туманообразование при пневматическом распылении краски, показывается действительная величина потерь на туманообразование, исследуется влияние на нее параметров технологического режима работы краскораспылителя. Табл. 1.

УДК 667.661.9:658.25

ВОЗДУШНЫЕ ЗАВЕСЫ УСТАНОВОК СТРУЙНОГО ОБЛИВА. Мячин В. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 59—60.

Предлагается производить расчет и конструирование воздушных завес в установках струйного облива исходя из закономерностей движения воздуха у всасывающего отверстия, связать его со скоростью выхода паров растворителей и размерами проема; приводится ряд формул и дается пример расчета. Лит. ссылок 4, илл. 2.

УДК 667.644.3:621.319.7:621.314.632

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЙ СТАТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ПВС-160-2,5 ДЛЯ СТАЦИОНАРНЫХ ЭЛЕКТРООКРАСОЧНЫХ УСТАНОВОК. Дубинин М. К., Еремеев Е. А., Багдинов К. А., Почхуа Г. К. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 61—62.

Описан преобразователь ПВС-160-2,5, приведены его технические параметры и преимущества по сравнению с В-140-5-2, даны результаты промышленных испытаний. Илл. 2.

УДК 667.661.2:621 319.7

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ ИСТОЧНИК ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ ИВН-160-0,4. Малышев М. Ф., Чалов В. К., Минин В. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 62.

Описана конструкция и дана техническая характеристика стабилизированного источника высокого напряжения, применяемого в электроокрасочных установках и установках для электростатического напыления порошков.

УДК 66.012.2:621.892.3

СОКРАЩЕНИЕ ПОТРЕБЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ДНЕПРОПЕТРОВСКОМ ЛАКОКРАСОЧНОМ ЗАВОДЕ ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА. Окорочков И. Д., Скродская Т. С., Шаповалов Л. Д., Варнавский В. Ф. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 63—65.

Описаны основные разработки, направленные на изыскание, исследование и внедрение в производство различных заменителей растительных масел. Лит. ссылок 4, илл. 1.

УДК 667.622.117.284.4

НОВЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ БЕЛОГО ТЕСТА ПРИ СИНТЕЗЕ ЖЕЛЕЗНОЙ ЛАЗУРИ. Георгиевский Б. Р. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 65—66.

В качестве окислителя белого теста при синтезе железной лазури предложено использовать персульфат аммония, применение которого позволяет повысить интенсивность железной лазури на 20%, вдвое сократить расход соляной кислоты и получать небронзящую железную лазурь. Лит. ссылок 8.

УДК 667.676+'73

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЛАКИРОВАНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА. Шеянова А. И., Кравченко И. П., Мусаев В. М. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 66—68.

Исследовались два способа упрочнения декоративного покрытия на стеклопластике — лакирование готового изделия и лакирование в процессе изготовления изделия полиуретановым лаком УР-256. Подтверждено преимущество второго способа. Табл. 2. Лит. ссылок 6.

УДК 621.794.62

СОВМЕЩЕННОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ И ФОСФАТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОД ОКРАСКУ. Арабаджан А. С., Носенко В. В., Ремесло Г. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 68—69.

Описан технологический процесс одновременного обезжиривания и фосфатирования поверхностей под окраску; проведены сравнительные лабораторные испытания фосфатных пленок. Разработанный процесс внедрен на заводах «Ростсельмаш» и Павлодарском тракторном. Лит. ссылок 5.

УДК (047)667.633:667.621.264

РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ КРАСОК ЗА РУБЕЖОМ. Королева Р. Г., Ильченко Г. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 71—74.

Обзор литературы. Лит. ссылок 87.

УДК (047)678.027.776:547.39:66.046

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЭФИРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ. Могилевич Г. Е. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 75—78.

Обзор литературы. Лит. ссылок 24.

УДК 678.026 3:62-492 2

УСТРОЙСТВА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК. Семемина Н. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 78—80.

Обзор зарубежных патентов 1972—73 гг. Лит. ссылок 21, илл. 5.

Т 01371. Сдано в наб. 9/XII 1974 г. Подп. в печ. 20/I 1975 г. Усл. печ. л. 12. Уч.-изд. л. 14,38. Формат бумаги 60×90 1/8.
Тираж 8957 экз. Цена 80 коп. Заказ 1502.

Адрес и тел. ред.: 123022, Москва, Д-22, Звенигородское шоссе, д. 3. 259-64-75.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, Нагатинская ул., д. 1.
Москва, изд. «Химия», 1975 г.

Содержание

Цена 80 коп.

Индекс 70481

«Лакокрасочные материалы и их применение», 1975, № 1, 1—96.